



Céramiques supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: étude de leur réactivité chimique et mise en évidence de mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique

Christophe Magro

► To cite this version:

Christophe Magro. Céramiques supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: étude de leur réactivité chimique et mise en évidence de mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10661 . tel-01187360

HAL Id: tel-01187360

<https://theses.hal.science/tel-01187360>

Submitted on 31 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives| 4.0 International License



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Christophe Magro

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences des matériaux

Céramiques supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: étude de leur réactivité chimique et mise en évidence de mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique

Soutenue le : 11 décembre 1992 devant la commission d'Examen :

M. P. HAGENMULLER

Président du Jury

M. J.P. BONNET

Examineur

M. J. ETOURNEAU

Examineur

M. J.M. HEINTZ

Examineur

M. P. MAESTRO

Examineur

M. P. MOCAER

Examineur

M. B. RAVEAU

Examineur

M. R. TOURNIER

Examineur

M. A. TRESSAUD

Examineur

M. G. TURBAN

Examineur

SOMMAIRE

CHAPITRE I :

Introduction et Généralités

1

I.1. GENERALITES

2

I.2. PROPRIETES DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS ET PERSPECTIVES INDUSTRIELLES

2

I.2.1. Coût de la cryogénie

I.2.2. Capacité de transport de courant d'un dispositif

I.3. LES CERAMIQUES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: PROBLEMATIQUE ET ETAT DE L'ART

3

I.4. OBJECTIFS DE L'ETUDE

5

REFERENCES

8

CHAPITRE II :

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Un composé anisotrope

11

II.1. DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE

12

II.2. ANISOTROPIE DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES INTRINSEQUES

15

II.2.1. Couplage entre plans supraconducteurs.

II.2.2 Les caractéristiques intrinsèques des supraconducteurs

II.2.3. Les champs critiques $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$

II.2.4. Densités de courant critique

II.3. LIMITATIONS DE J_c

20

II.3.1. Limite théorique de J_c : courant de découplage

II.3.2. Comportement de type "jonction faible"

REFERENCES

21

CHAPITRE III :

Techniques de caractérisation physico-chimiques et physiques utilisées

23

III.1. ANALYSE MICROSTRUCTURALE

24

III.1.1. La Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)

III.1.2. La Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.)

III.2. ANALYSE STRUCTURALE ET TEXTURALE

25

III.2.1. Diffraction des rayons X

III.2.2. Figures de pôles

III.3. ANALYSE CHIMIQUE

27

III.3.1. Dosage chimique de la teneur en oxygène par le sel de Mohr

III.3.2. Analyse chimique par microsonde électronique (sonde de Castaing)

III.3.3. Analyse chimique des surfaces par spectrométrie des électrons Auger

III.3.4. Analyse des surfaces par spectrométrie des photoélectrons (XPS)

III.4. CARACTERISATIONS MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES

29

III.4.1. Mesure de susceptibilité alternative en champ magnétique faible

III.4.2. Mesure de courant critique par une méthode à quatre contacts

III.4.3. Mesure de résistivité électrique

III.4.4. Etude des cycles d'aimantation

*III.4.4.a. Etude de l'influence de la température sur l'aimantation
à champ constant*

*III.4.4.b. Etude de l'influence du champ magnétique sur l'aimantation à
température constante*

REFERENCES

34

CHAPITRE IV :Echanges Solide-Gaz
Etude de la réactivité d'une céramique de
YBa₂Cu₃O_{7-δ} au contact de l'atmosphère à
température ambiante (H₂O, CO₂) et au cours
de traitement thermique sous oxygène et sous fluor.

37

IV.1. INTRODUCTION

38

IV.1.1. Teneur en oxygène d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

IV.1.1.a. Existe-t-il une teneur en oxygène optimale ?

*IV.1.1.b. Maîtrise de la teneur en oxygène dans les céramiques
de YBa₂Cu₃O_{7-δ}*

IV.1.2. Stabilité des céramiques de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

V.1.3. Objectifs

IV.2. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES CARBONATES

44

IV.2.1. Matériaux utilisés

IV.2.1.a. Poudre de départ

IV.2.1.b. Mise en forme et frittage des échantillons

IV.2.2. Etude de la décomposition du carbonate de baryum

IV.2.3. Influence des carbonates résiduels sur la densification
de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

**IV.3. ETUDE DU RÔLE DES INTERFACES SOLIDE-GAZ AU
SEIN DES CERAMIQUES DE YBa₂Cu₃O_{7-δ}**

51

IV.3.1. Mise en évidence de l'existence d'une couche amorphe
autour des pores

IV.3.2. Influence de la présence de la couche amorphe sur l'oxydation des
céramiques de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

*IV.3.2.a. Mise en évidence du rôle inhibiteur d'oxydation
de la couche amorphe*

IV.3.2.b. Cinétique d'oxydation de céramiques carbonatées

IV.3.2.c. Influence de la barrière de diffusion sur la teneur en oxygène

IV.4. TRAITEMENTS D'OXYDATION D'UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SOUS CONTRAINTE

57

IV.4.1. Etude de l'oxydation sous l'effet d'un choc thermique

IV.4.2. Etude de l'oxydation assistée par un courant électrique continu

IV.4.2.a. Présentation de la méthode et dispositif expérimental

IV.4.2.b. Mise en évidence de l'influence favorable de l'application d'un courant électrique sur la teneur en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.4.2.c. Influence des conditions d'application du courant électrique sur la teneur en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.4.2.d. Discussion

IV.5. TRAITEMENT DE FLUORATION PAR VOIE GAZEUSE

65

IV.5.1. Conditions de fluoration

IV.5.2. Influence du traitement de fluoration sur les propriétés des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.5.2.a. Influence sur les propriétés supraconductrices

IV.5.2.b. Stabilité des céramiques traitées dans une atmosphère de fluor vis-à-vis des agents atmosphériques H_2O et CO_2

IV.5.3. Origine de l'augmentation du courant critique des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ observée après traitement sous fluor gazeux

IV.5.3.a. Evolution thermique de la susceptibilité sous champ magnétique constant

IV.5.3.b. Etude de la répartition du fluor dans la céramique

IV.5.3.c. Etude de l'interaction entre le fluor gazeux et la surface d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.5.3.d. Etude de l'interaction entre le fluor et la couche de pollution

IV.5.3.e. Conclusions

CONCLUSIONS

80

REFERENCES

82

CHAPITRE V : Echanges solide-plasma
Traitement de fluoration d'une céramique de
YBa₂Cu₃O_{7-δ} par voie plasma (CF₄-O₂)

85

V.1. INTRODUCTION

86

V.2. GENERALITES SUR LES "PLASMAS FROIDS"

87

V.2.1. Les réacteurs "plasma"

V.2.2. Chimie des "plasmas froids"

V.2.3. Propriétés physiques des "plasmas froids"

V.2.4. Paramètres de l'interaction plasma-surface

**V.3. TRANSPOSITION DE LA GRAVURE PAR VOIE PLASMA
AU TRAITEMENT DES CERAMIQUES DE YBa₂Cu₃O_{7-δ}**

92

V.3.1. Choix de la configuration du réacteur

V.3.2. Choix du précurseur fluoré

V.3.3. Choix de la céramique étudiée

V.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

94

**V.5. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES
PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES D'UNE CERAMIQUE
TRAITEE PAR VOIE PLASMA (CF₄-O₂)**

96

V.5.1. Influence de la quantité d'échantillons traités (effet de charge)

V.5.2. Influence de la composition du précurseur

V.5.3. Influence de la pression totale

V.5.4. Influence du débit de CF₄ injecté

V.5.5. Influence du temps de traitement

V.5.6. Influence de la puissance de l'excitation radiofréquence

V.5.7. Conditions optimales du traitement de fluoration par voie plasma des
céramiques de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

V.5.8. Mise en évidence de l'amélioration des propriétés supraconductrices
d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ} traitée dans les
conditions optimales

V.6. ETUDE DE L'INTERACTION DU PLASMA FLUORE AVEC UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	107
V.6.1. Etude de la répartition du fluor dans la céramique	
V.6.2. Etude de l'interaction entre le fluor atomique (F^\bullet) et la surface libre d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Analyses de type A)	
V.6.3. Etude de l'interaction entre le fluor atomique et la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Analyses de type B)	
V.6.4. Hypothèse d'un mécanisme de fluoration par plasma fluoré	
V.7. ORIGINES DE L'AMELIORATION DE LA DENSITE DE COURANT CRITIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ APRES TRAITEMENT PAR VOIE PLASMA $\text{CF}_4\text{-O}_2$	117
V.7.1. Introduction	
V.7.2. Oxydation de la céramique traitée par voie plasma	
V.7.3. Renforcement de l'ancrage des vortex	
CONCLUSIONS	121
REFERENCES	122

CHAPITRE VI : Echanges Solide-Liquide

Origine et Développement de la Texturation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

129

VI.1. INTRODUCTION : DE LA CERAMIQUE FRITTEE AU MATERIAU TEXTURE

130

VI.2. ELABORATION D'UN MATERIAU TEXTURE DE COMPOSITION $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION LENTE

132

VI.2.1. Préparation de la préforme

VI.2.2. Support de l'échantillon

VI.2.3. Traitement thermique de texturation

VI.2.4. Matériaux élaborés

VI.3. MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX TEXTURES

136

VI.3.1. La texture

VI.3.1.a. Mise en évidence de la texturation

VI.3.1.b. Les domaines texturés

VI.3.1.c. Les plaquettes

VI.3.1.d. Les cristallites à l'intérieur des plaquettes

VI.3.2. Les impuretés et les défauts

VI.3.2.a. Les inclusions de Y_2BaCuO_5 (phase verte)

VI.3.2.b. Les inclusions de CuO et de BaCuO_2

VI.3.2.c. Les phases amorphes

VI.3.2.d. Les pores

VI.3.2.e. Les fissures aléatoires

VI.3.2.f. Les macles et les dislocations

VI.3.2.g. Les déformations

VI.3.2.h. La teneur en oxygène

VI.4. LA TEXTURATION : ORIGINE ET DEVELOPPEMENT

155

VI.4.1. Existence d'une phase liquide interplaquette à température élevée

VI.4.2. Rôle des inclusions de phase verte (Y_2BaCuO_5)

VI.4.2.a. Influence de la phase verte sur la cristallisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

*VI.4.2.b. Influence de la phase verte sur l'évolution de la microstructure
pendant le refroidissement, après la texturation*

VI.4.3. Rôle du liquide

VI.4.4. Rôle des surfaces libres dans le développement de la texturation

VI.5. CARACTERISATION DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES MATERIAUX TEXTURES : CORRELATIONS MICROSTRUCTURE-PROPRIETES	173
VI.5.1. Evolution des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique avec la température et l'orientation de l'échantillon	
VI.5.2. Evolution de la susceptibilité avec la température sous faible champ magnétique	
VI.5.2.a. <i>Evolution thermique de la susceptibilité sous champ constant</i>	
VI.5.2.b. <i>Evolution thermique de la susceptibilité sous champ magnétique alternatif</i>	
VI.6. DENSITES DE COURANT CRITIQUE DES MATERIAUX TEXTURES	183
VI.6.1. Cas d'un matériau constitué de plusieurs domaines texturés	
VI.6.2. Cas d'un barreau prélevé dans un seul domaine texturé	
VI.6.2.a. <i>Densité de courant critique à champ magnétique faible</i>	
VI.6.2.b. <i>Densité de courant critique à champ fort</i>	
CONCLUSIONS	188
REFERENCES	190

CONCLUSIONS GENERALES

191

ANNEXES

197

ANNEXE I :	Quelques définitions...	199
ANNEXE II :	Principales méthodes de texturation utilisées.	203
ANNEXE III :	Détermination de la teneur en oxygène.	205
ANNEXE IV :	Application du modèle de Bean à la détermination de J_c.	209
ANNEXE V :	Evaluation de l'épaisseur (e) de la couche riche en fluor à la périphérie des grains d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ fluorée.	215

CHAPITRE I

Introduction et Généralités

- 1 - Généralités.
- 2 - Propriétés des matériaux supraconducteurs et perspectives industrielles.
- 3 - Les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: problématique et état de l'art.
- 4 - Objectifs de l'étude.

I.1. GENERALITES

◆ Découverts il y a six ans, les matériaux supraconducteurs à température critique élevée* (T_c) ont rapidement suscité un grand enthousiasme non seulement dans la communauté des chimistes et des physiciens mais également dans celle des industriels. En effet, la température critique passait en quelques mois de 40 à 92 K, ce qui laissait augurer de nombreuses applications à la température d'ébullition de l'azote liquide et permettait même de rêver à l'existence d'une phase supraconductrice à température ambiante !

◆ La surenchère autour de T_c puis autour de la densité de courant critique* J_c , la "surmédiation" de la supraconductivité et enfin la profusion de travaux souvent controversés, non vérifiés ou interprétés sur la base d'idées préconçues ont conduit à un décalage inévitable entre les espérances d'hier et les réalités d'aujourd'hui. Il faut pourtant noter que ces travaux souvent réalisés dans l'urgence ont mené à de spectaculaires progrès tant dans la recherche de nouvelles phases supraconductrices à température critique élevée, que dans le développement et l'application de phases déjà connues (comme $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) sous forme de films, de câbles ou encore de céramiques massives susceptibles de transporter de forts courants supraconducteurs.

I.2. PROPRIETES DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS ET PERSPECTIVES INDUSTRIELLES

En terme d'application électrotechnique, l'intérêt des supraconducteurs se révèle être le résultat d'un bilan entre le coût énergétique de la cryogénie et la capacité de transport de courant du dispositif.

I.2.1. Coût de la cryogénie

L'avantage spécifique des matériaux supraconducteurs à température critique élevée résulte en grande partie de la possibilité de les utiliser dans l'azote liquide, fluide trente fois moins onéreux et beaucoup plus facile à manipuler que l'hélium liquide. De plus, fournir une puissance de 1 W à 4,2 K équivaut à dépenser 500 W à température ambiante, alors qu'1 W à 77 K ne nécessite que 10 W à 25°C. Cette augmentation du rendement de la réfrigération à 77 K permet même d'envisager l'utilisation de composants à base de supraconducteurs à cette température dès lors que leur résistivité est inférieure à $2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$. [I.1.].

* Annexe I.

I.2.2. Capacité de transport de courant d'un dispositif

Dans un supraconducteur, l'objectif est de faire passer un courant dont la densité n'excède pas la valeur critique, J_C , du matériau à la température d'utilisation. Ainsi, des valeurs de J_C élevées permettent-elles de diminuer les dimensions du dispositif en réduisant le volume des conducteurs et des isolants. En conséquence, la plupart des applications électriques des supraconducteurs ne sont actuellement envisagées que dans l'hypothèse de valeurs de J_C supérieures à 10^4 A.cm^{-2} .

Par exemple :

- pour un seuil de 10^4 A.cm^{-2} , des dispositifs limiteurs de courant peuvent émerger ; ils exercent une autolimitation des courants de court-circuit par l'utilisation de la transition état normal-état supraconducteur.
- pour un seuil de 10^5 A.cm^{-2} , des aimants et des dispositifs fonctionnant aux fréquences industrielles (alternateurs, moteurs supraconducteurs, transformateurs...) deviendraient envisageables.

I.3. LES CERAMIQUES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: PROBLEMATIQUE ET ETAT DE L'ART

Des valeurs de densité de courant critique J_C de l'ordre de 10^6 à 10^7 A.cm^{-2} à 77 K ont pu être déduites des mesures d'aimantation réalisées sur des monocristaux et des couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [I.2,3.]. Elles ont permis d'établir les très grandes potentialités de ce matériau en terme de transport de courant même si celles-ci sont encore loin d'être confirmées lorsque le matériau est sous forme de céramique.

Les céramiques massives obtenues par frittage conventionnel ne permettent pas d'excéder des valeurs de J_C supérieures à 1500 A.cm^{-2} à 77 K [I.4.]. Ces valeurs sont de plus très dépendantes du champ magnétique ; ainsi sous une induction magnétique de 1 Tesla, J_C est inférieur à 1 A.cm^{-2} à 77 K !

Un grand nombre d'auteurs s'accordent pour affirmer que les densités de courant critique des céramiques sont limitées :

- par les joints de grains : désorientation des grains, présence de phases intergranulaires ou de microfissures [I.5.],

- par un nombre insuffisant de défauts capables de constituer des centres d'ancrage pour les lignes de flux magnétiques.

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est anisotrope (Chapitre II.1.) et est constitué de plans supraconducteurs (001), appelés aussi (ab), faiblement couplés entre eux selon la direction perpendiculaire [001], notée c. En raison de cette anisotropie, une solution utilisée pour obtenir de fortes densités de courant critique a consisté à réaliser des matériaux texturés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [I.6.]. Plusieurs procédés de texturation ont été développés, parmi lesquels on peut citer : la solidification dirigée assistée d'un gradient thermique [I.7-10.], la texturation assistée d'un champ magnétique [I.11.] et le frittage sous pression uniaxiale appelé forgeage [I.12.] (Annexe II). L'amélioration ainsi obtenue conduit à 77 K à des valeurs de J_c multipliées par 100 sous champ magnétique nul et par 10^4 sous $H = 10^4$ Oe (Fig. I.1.).

En dépit des fortes densités de courant critique obtenues, ces procédés de texturation par voie liquide (assistés ou non d'un gradient thermique, d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique) ne sont pas encore à même de présenter un intérêt réel en terme d'applications industrielles. En effet, ils nécessitent soit des temps très longs d'élaboration, soit des équipements coûteux et difficiles à mettre en oeuvre. De plus, la forme du matériau est difficile à maîtriser et la réaction avec le support de cuisson inévitable. Enfin, l'obtention d'une texturation à longue distance est encore extrêmement difficile à réaliser.

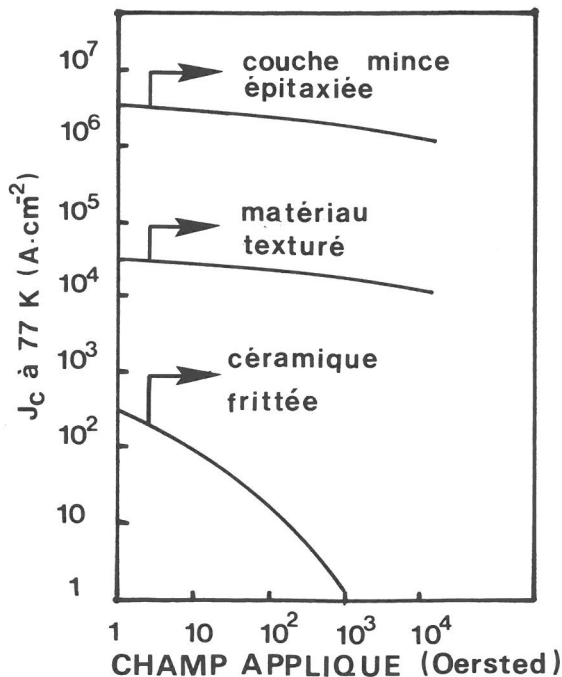


Figure I.1. : Dépendance en champ magnétique de la densité de courant critique de différents matériaux supraconducteurs de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [I.13.].

I.4. OBJECTIFS DE L'ETUDE

◆ Ce travail a pour objet d'établir des corrélations entre les conditions d'élaboration et de traitement thermique, la microstructure, la composition chimique et la stabilité de céramiques massives de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Il a bénéficié au sein du Laboratoire de Chimie du Solide des compétences du groupe "Céramique" pour l'élaboration et la caractérisation des matériaux, de celles du groupe "Matériaux Fluorés" en matière de traitement de surface et de celles du service des Mesures Electriques. De plus, une collaboration au sein d'un Groupement Scientifique* a orienté progressivement nos recherches vers l'étude des céramiques supraconductrices à fortes densités de courant critique J_c .

Il va de soi que l'obtention de fortes densités de courant critique dans les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ requiert une microstructure et une composition chimique qui se rapprochent autant que faire se peut, de la situation la plus favorable au transport du courant. Compte tenu des nombreux travaux déjà réalisés, il est possible de définir la "céramique idéale". Elle devrait présenter les caractéristiques suivantes :

- une microstructure à compacité élevée exempte de pore et composée de cristallites soit totalement orientés [I.14.] soit présentant une forte anisotropie de forme de manière à augmenter les surfaces de transfert [I.15.]. De plus, elle ne devrait présenter ni phase intergranulaire ni fissuration dans la direction perpendiculaire au plan (001).
- une composition chimique des grains homogène et suffisamment riche en oxygène pour obtenir une valeur de T_c voisine de 90 K [I.16.].
- une insensibilité à la dégradation de la phase supraconductrice au cours du temps par les agents atmosphériques H_2O et CO_2 [I.17.].
- la présence de défauts susceptibles de piéger les vortex* et dont la taille pourrait être de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence* (lacunes d'oxygène, dislocations, joints de macles) [I.18, 19.].

* Annexe I.

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés de cerner quelques-uns des principaux paramètres d'élaboration et de traitements post-frittage permettant de tendre vers la "céramique idéale" précédemment définie. **La finalité de cette étude n'est donc pas de participer directement à la "course au J_c " mais plutôt d'anticiper le comportement de J_c en fonction des solutions apportées.**

◆ Les principaux paramètres physico-chimiques d'élaboration envisagés sont liés à la composition initiale de la poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; il s'agit :

- des carbonates résiduels : influence sur le frittage de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et sur l'oxydation de ces matériaux.
- d'ajout de $BaCuO_2$ -CuO : influence sur la microstructure des matériaux texturés et sur les mécanismes de texturation.

◆ Les traitements post-frittage seront évoqués au travers de :

- l'optimisation de la teneur en oxygène des céramiques par un traitement d'oxydation assistée par un courant électrique,
- la passivation au vieillissement par un traitement de fluoration par voie gazeuse,
- la modification du matériau par un traitement de fluoration par voie plasma.

Pour plus de clarté, nous introduirons chacun de ces aspects en faisant référence à la nature des échanges :

- solide-gaz,
- solide-plasma,
- solide-liquide.

Le document se présente donc comme suit :

- Dans les deux prochains chapitres, sont exposées quelques-unes des caractéristiques du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et les techniques de caractérisation microstructurales, chimiques et physiques utilisées.

- Les phénomènes liés à l'oxydation et au vieillissement des céramiques sont ensuite décrits dans le chapitre consacré aux échanges solide-gaz. L'influence des carbonates sur le frittage, la dégradation et l'oxydation du matériau y est largement rapportée et des solutions permettant d'optimiser sa teneur en oxygène et d'en limiter les réactions avec l'atmosphère environnante sont proposées.
- Dans l'avant-dernier chapitre, est proposé un moyen innovateur pour modifier le matériau en utilisant un plasma froid fluoré. L'influence de ce traitement est discutée en terme d'oxydation et de centres d'ancrage des vortex.
- Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'origine et au développement de la microstructure des matériaux texturés. Les rôles respectifs de la phase Y_2BaCuO_5 , du liquide et des surfaces libres y sont décrits.

REFERENCES

- I.1. Rapport de Recherches n°714U628 de l'Association Canadienne de l'Electricité.
(1989).

- I.2. L.F. Schneemeyer and al.
Phys. Rev. **B36**, 8804 (1987).

- I.3. R.B. Laibowitz and al.
Phys. Rev. **B35**, 8821 (1987).

- I.4. A. Wicker.
2èmes Journées SEE, Caen (1990).

- I.5. J.W. Ekin, B. Flandermeyer and al.
Proceedings of the Symposium on High Temperature Superconductors.
Materials Research Society, Pittsburgh (1987).
Vol. **EA-11**, 223.

- I.6. S. Jin, R.A. Fastnacht and al.
Phys. Rev. **B37**, 13, 7850-53 (1988).

- I.7. M. Murakami.
Modern Phys. Lett. **B4**, 3, 163-179 (1990).

- I.8. P.J. McGinn, W. Chen and al.
Physica C **161**, 198-204 (1989).

- I.9. N. Pellerin.
Thèse de l'Université d'Orléans (1992).
- I.10. I. Monod, J. Wang, G. Desgardin, B. Raveau.
J. Mater. Res. **7**, **2** (1992).
- I. Monod, M. Lepropre, J. Provost, G. Desgardin, B. Raveau,
D. Bourgault, J.M. Barbu, D. Braithwaite, R. Tournier.
Accepté dans : Superconductive Sciences and Technology.
- I.11. P. de Rango
Thèse de l'Université J. Fourier - Grenoble (1992).
- I.12. P. Régnier
Proceeding of the 7th CIMTEC World Ceramic Congress Satellite
Conf. 4. HTC Superconductors.
Trieste (1990).
- I.13. S. Jin and J.E. Graebner
Mat. Science and Engineering **B7**, 243-260 (1991).
- I.14. D. Dimos, P. Chaudhari and al.
Phys. Rev. Letters **61**, **2**, 219-222 (1988).
- I.15. A. Février, J. Cave.
Journées du Club CrinCryogénie Supraconductivité.
Toulouse (1989).



- I.9. N. Pellerin.
Thèse de l'Université d'Orléans (1992).
- I.10. I. Monod, J. Wang, G. Desgardin, B. Raveau.
J. Mater. Res. **7**, **2** (1992).
- I. Monod, M. Lepropre, J. Provost, G. Desgardin, B. Raveau,
D. Bourgault, J.M. Barbu, D. Braithwaite, R. Tournier.
Accepté dans : Superconductive Sciences and Technology.
- I.11. P. de Rango
Thèse de l'Université J. Fourier - Grenoble (1992).
- I.12. P. Régnier
Proceeding of the 7th CIMTEC World Ceramic Congress Satellite
Conf. 4. HTC Superconductors.
Trieste (1990).
- I.13. S. Jin and J.E. Graebner
Mat. Science and Engineering **B7**, 243-260 (1991).
- I.14. D. Dimos, P. Chaudhari and al.
Phys. Rev. Letters **61**, **2**, 219-222 (1988).
- I.15. A. Février, J. Cave.
Journées du Club CrinCryogénie Supraconductivité.
Toulouse (1989).



- I.16. R.J. Cava, A.W. Hewat, M. Marezio.
Physica C **165**, 419-433 (1990).
- I.17. H. Vlaeminck and S. Hoste.
Bull. Soc. Chim. Belg. vol. **100**, 7, 503-509 (1991).
- I.18. Goodman.
MRS Bulletin **37**, 41 (1991).
- I.19. W.K. Kwok, G.W. Crabtree and al.
Superconducting Sci. Technol. **4**, S106 (1991).

CHAPITRE II

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Un composé anisotrope

- 1 - Description cristallographique.
- 2 - Anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques.
- 3 - Limitations de J_c .

II.1. DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dérive directement de celle de la maille simple perovskite ABO_3 ; les sites A étant occupés par l'yttrium ou le baryum et les sites B par le cuivre. Perpendiculairement à l'axe $[001]$, noté c, la séquence de répartition des cations est de type : Cu-Ba-Cu-Y-Cu-Ba-Cu.

Dans cette triple maille $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9$, les octaèdres CuO_6 devraient être reliés entre eux par leurs sommets. Il n'en est rien car les sites anioniques contenus dans le plan "yttrium" sont vides ; l'atome d'yttrium est en effet trop petit pour accepter une coordinence identique à celle du baryum. De plus, une partie des sites "oxygène" contenus dans les plans "cuivre", plans situés entre deux couches d'atomes de baryum, est vide. Ces dernières lacunes sont ordonnées de telle sorte que les atomes de cuivre, qui se trouvent alors en coordination plan carré, forment des chaînes CuO_2 parallèles à la direction $[010]$, notée b. On aboutit ainsi à la structure type $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ représentée à la figure II.1.a.

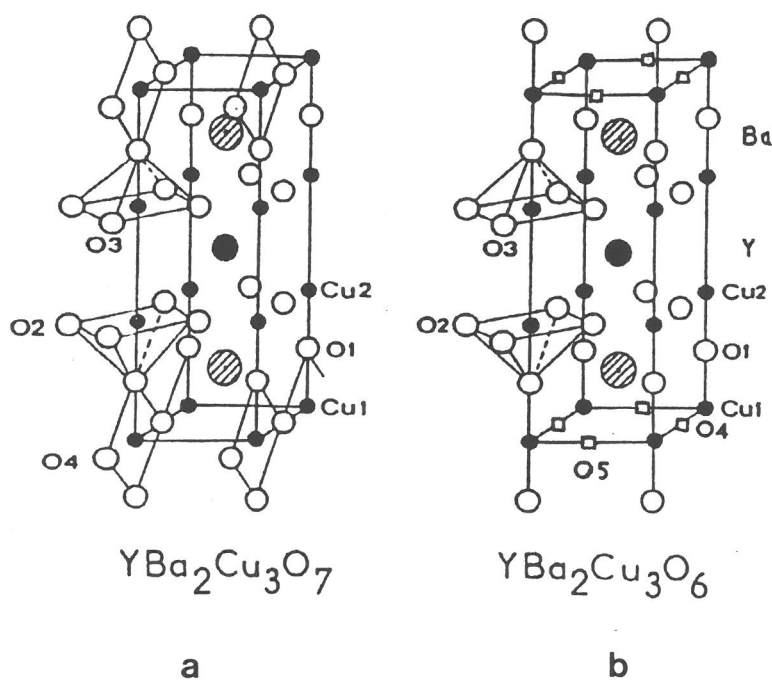


Figure II.1. : Structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
 (a) orthorhombique,
 (b) quadratique.

En tenant compte des différents types d'atomes reportés sur cette figure, le réseau perovskite peut être décrit, perpendiculairement à l'axe c, comme l'empilement des couches d'atomes suivantes :

- (Cu(1)-O(4)) plan de teneur variable en oxygène et contenant des atomes de cuivre en coordination plan carré pour la composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
- (Ba-O(1)), l'oxygène situé dans ce plan est dit apical.
- (O(2)-Cu(2)-O(3)), c'est dans ce type de plan de composition fixe, CuO_2 , que se développe la supraconductivité.
- (Y)
- (O(2)-Cu(2)-O(3))
- (Ba-O(1))
- (Cu(1)-O(4))

Le système cristallin de la phase de composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est orthorhombique (Pmmm) et la maille élémentaire a pour paramètres $a = 3,818 \text{ \AA}$, $b = 3,885 \text{ \AA}$ et $c = 11,68 \text{ \AA}$ à température ambiante [II.1.]. Cette phase est appelée Ortho I.

Sous l'effet d'une élévation de température ou d'une diminution de pression partielle d'oxygène, ce composé perd de l'oxygène ; sa composition, souvent exprimée sous la forme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, peut ainsi varier de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($0 \leq \delta \leq 1$) (Fig. II.2.).

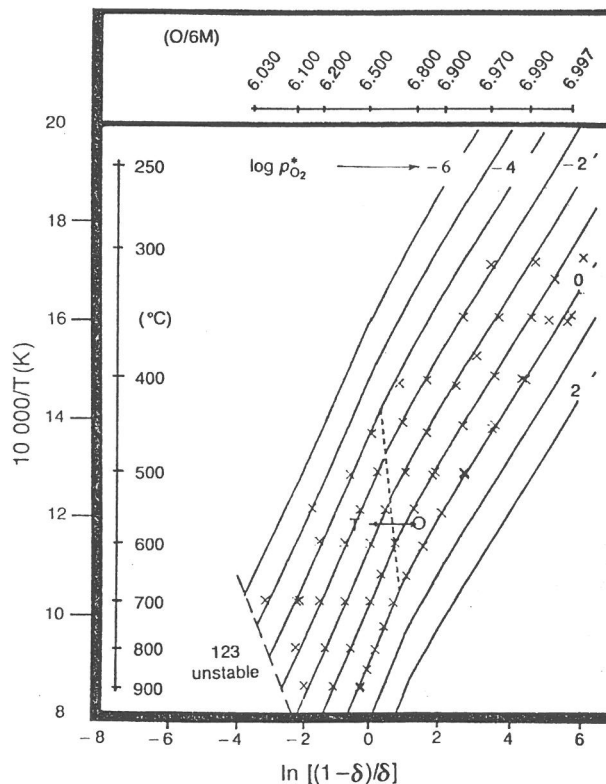


Figure II.2. : Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur la teneur en oxygène du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [II.2.].

La structure de la phase correspondant à la composition limite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ se différencie de celle de composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par l'absence des atomes d'oxygène O(4) (Fig. II.1.b.). La symétrie est alors quadratique ($P/4\text{mmm}$) et la maille élémentaire a pour paramètres $a = 3,858 \text{ \AA}$ et $c = 11,84 \text{ \AA}$ à température ambiante [II.1.].

Entre ces deux compositions limites, il existe une variété intermédiaire, pour laquelle la moitié des sites O(4) est occupée de manière ordonnée : une chaîne de plans carrés sur deux est absente selon la direction $[100]$. C'est la variété Ortho II. Cette surstructure est associée à un doublement du paramètre de maille a .

L'introduction progressive d'oxygène dans le composé quadratique provoque un remplissage des plans Cu(1)-O(4) et l'apparition de l'orthorhombicité. Par effet stérique, le paramètre de maille b augmente. Les directions $[100]$ et $[010]$ étant équivalentes dans la structure quadratique, la nucléation de la phase orthorhombique conduit à des domaines orientés dans deux directions orthogonales. La formation de ces macles est d'autant plus facile qu'elle permet de relaxer les contraintes locales dues à l'oxydation [II.3.].

La modification de la pression partielle d'oxygène affecte la température à laquelle se produit le changement structural quadratique \Leftrightarrow orthorhombique. La teneur en oxygène a aussi une forte influence sur la température de transition supraconductrice T_c . Pour $0 \leq \delta \leq 0,6$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présente un comportement supraconducteur à basse température. La variation de T_c en fonction de δ est présentée à la figure II.3. Elle fait apparaître deux plateaux : l'un vers 91 K correspond à $\delta \leq 0,17$, l'autre observé vers 60 K pour $0,4 \leq \delta \leq 0,6$ est lié à l'apparition de surstructures par mise en ordre à courte ou à longue distance des chaînes CuO_2 [II.4.]. Pour $\delta > 0,6$ le comportement observé est toujours celui d'un semiconducteur.

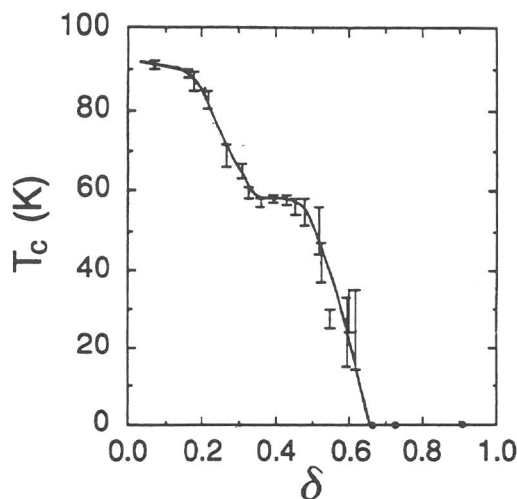


Figure II.3. : Variation de la température critique T_c en fonction de l'écart δ à la stoechiométrie du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [I.16.].

II.2. ANISOTROPIE DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES INTRINSEQUES

II.2.1. Couplage entre plans supraconducteurs.

Du couplage entre les plans supraconducteurs O(2)-Cu(2)-O(3), notés CuO₂, dépendent la dimensionnalité et donc l'anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques du matériau.

Dans le cas d'un composé anisotrope comme YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Lawrence et Doniach [II.5.] ont proposé une extension du modèle classique de Ginzburg-Landau [II.6.], qui conduit à supposer que les couches supraconductrices sont couplées par effet Josephson. Un modèle de masses effectives permet de rendre compte de cette anisotropie; celle-ci augmente avec le rapport m_c/M des masses effectives des porteurs circulant perpendiculairement (m_c) et parallèlement (M) aux plans (001), notés (ab) [II.7,8.]. Comme m_c/M diminue fortement avec δ (900 pour $\delta = 0,5$ et 25 pour $\delta = 0$), il apparaît que le caractère bidimensionnel des propriétés du composé YBa₂Cu₃O_{7-δ} augmente avec le nombre de lacunes d'oxygène.

L'anisotropie des propriétés supraconductrices au sein des plans (ab) est généralement négligée bien que le rapport m_b/m_a soit de l'ordre de 1,2 dans l'état normal [II.9.].

II.2.2 Les caractéristiques intrinsèques des supraconducteurs

Une classification des supraconducteurs en deux types peut être établie à partir de la valeur de la constante K de Ginzburg-Landau. Ce paramètre K peut s'exprimer comme le rapport entre deux longueurs caractéristiques $\lambda_L(T)/\xi(T)$ où $\lambda_L(T)$ est la longueur d'écrantage appelée encore profondeur de pénétration* du champ et $\xi(T)$ est la longueur de cohérence.

- pour $K < \sqrt{2}/2$, le supraconducteur est de type I et l'effet Meissner* est total jusqu'au champ critique* H_c . Pour ces supraconducteurs classiques, H_c varie avec la température selon la loi $H_c(T) = H_c(0) \times (1 - T^2/T_c^2)$; sa valeur est faible (quelques centaines d'oersted à 0 K) ce qui limite fortement les applications.

- pour $K > \sqrt{2}/2$, le supraconducteur est de type II; il s'agit des supraconducteurs à température critique élevée pour lesquels sont définis deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} (Fig. II.4.).

* Annexe I

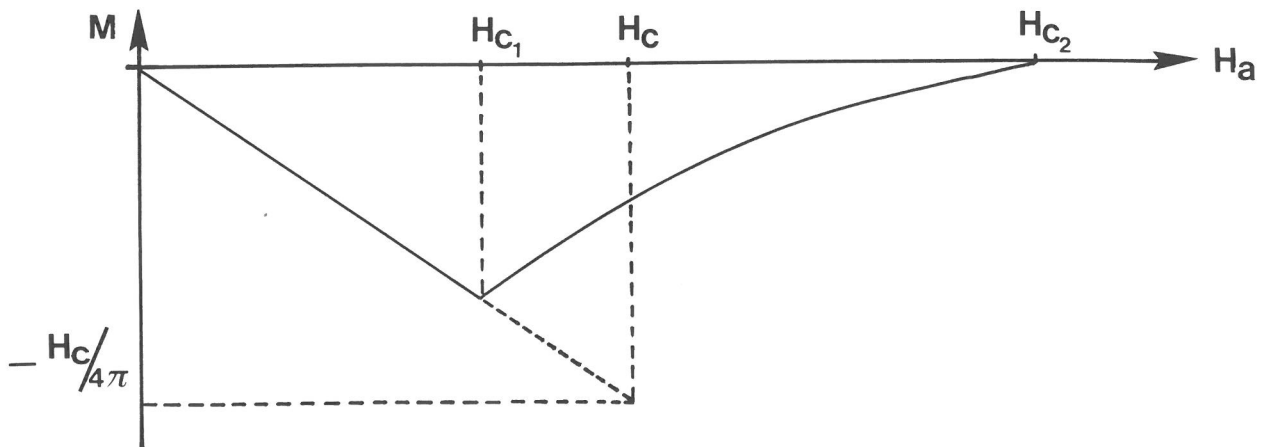


Figure II.4. : Dépendance en champ magnétique, H , de l'aimantation M d'un supraconducteur de type II.

Le diamagnétisme parfait ne subsiste que jusqu'à H_{C1} . Quand $H_{C1} < H < H_{C2}$ le supraconducteur est dans un état mixte où coexistent des domaines supraconducteurs et des domaines normaux (Fig. II.5.).

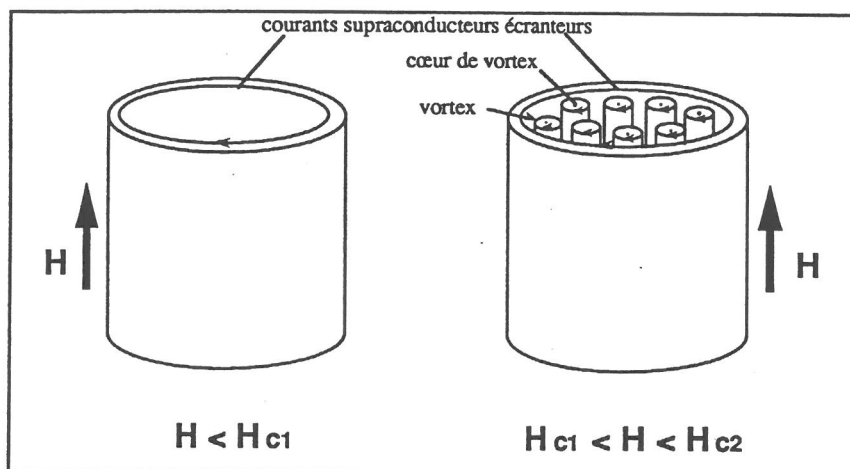


Figure II.5. : Représentation schématique du comportement d'un supraconducteur de type II.

Dans l'état mixte, la profondeur de pénétration et la longueur de cohérence sont liées à la définition d'un vortex (Fig. II.6.).

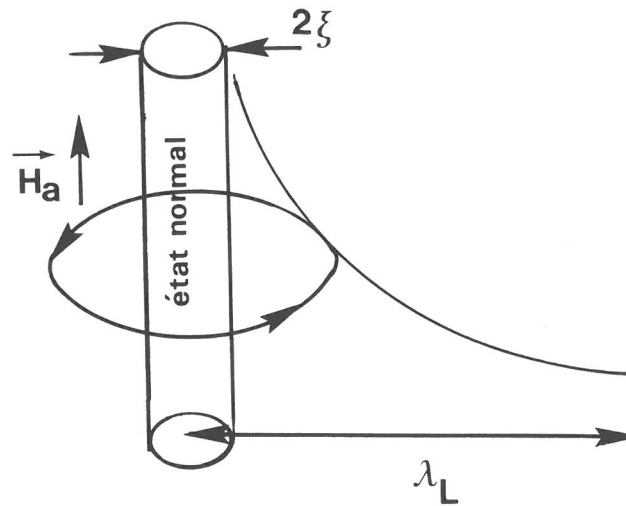


Figure II.6. : Représentation d'un vortex dans l'état mixte.

Les profondeurs de pénétration λ_a et λ_b sont beaucoup plus faibles que λ_c . En effet, λ est inversement proportionnel à la densité de porteurs supraconducteurs ce qui, d'après le modèle des masses effectives, conduit à $(\lambda_c/\lambda_a)^2 = m_c/M$. Comme m_c est supérieure à M , il vient que $\lambda_c > \lambda_a$ (ou λ_b). Ces profondeurs de pénétration sont de plus proportionnelles à $(T_c/(T_c - T))^{1/2}$. La longueur de cohérence ξ est d'autant plus petite que la densité de porteurs supraconducteurs est faible. D'après le modèle des masses effectives, on peut écrire $(\xi_a/\xi_c)^2 = m_c/M$, résultat qui conduit à ξ_a (ou ξ_b) $> \xi_c$. La dépendance en température de ξ est du même type que celle de $\lambda_L(T)$.

II.2.3. Les champs critiques $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$

Comme nous venons de le voir, dans le cas des supraconducteurs de type II, il existe deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} :

- pour $H < H_{c1}$, les courants écrantent totalement le champ extérieur et l'induction B est nulle.
- pour $H_{c1} < H < H_{c2}$, le matériau reste supraconducteur, mais des lignes de flux pénètrent dans la matrice supraconductrice. L'induction B est inférieure à celle correspondant au champ magnétique H .
- pour $H > H_{c2}$, le matériau est dans l'état normal. Les vortex sont en effet si nombreux que leur coeur se touchent et il n'existe plus de chemin continu permettant aux électrons supraconducteurs de traverser l'échantillon ; $B \equiv H$.

La variation de l'induction en fonction du champ magnétique appliqué est schématiquement représentée à la figure II.7.

Qualitativement le champ critique H_{c1}^{ab} est beaucoup plus faible que H_{c1}^c alors qu'inversement, le champ critique H_{c2}^{ab} est beaucoup plus grand que H_{c2}^c . Ces résultats indiquent que les vortex rentrent préférentiellement dans la structure parallèlement aux plans (ab).

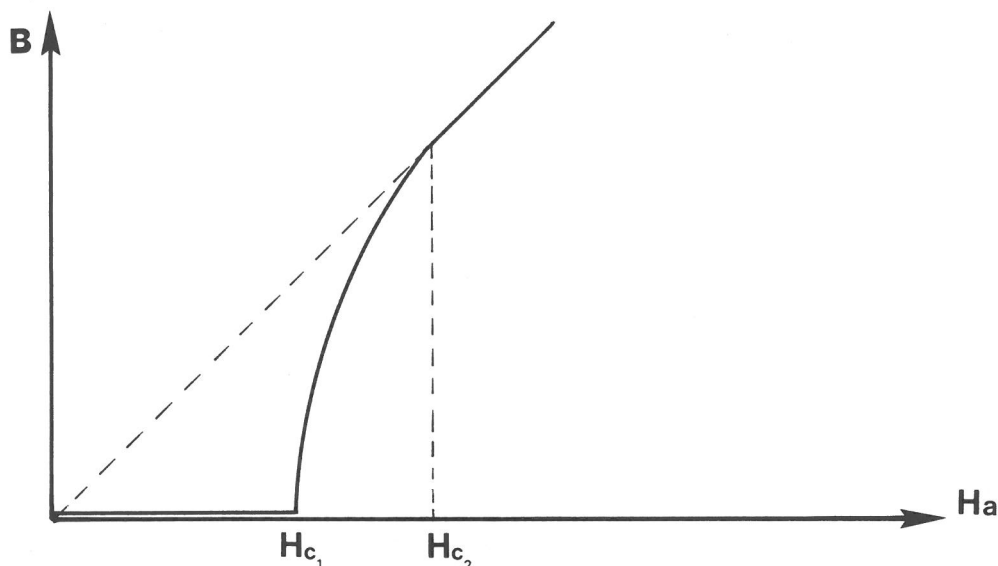


Figure II.7. : Influence du champ magnétique H_a sur l'induction B au coeur d'un supraconducteur de type II.

Les valeurs caractéristiques de H_c , λ et ξ obtenues par Umezawa et al. [II.10.] à partir de mesures d'aimantation réalisées sur un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sont reportées dans le tableau II.8.

Tableau II.8. :
Valeurs de λ , ξ et de champs critiques déterminées
sur un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

λ_{ab} (nm)	λ_c (nm)	ξ_{ab} (nm)	ξ_c (nm)	H_{c1}^{ab} (Oe)	H_{c1}^c (Oe)	H_{c2}^{ab} (Oe)	H_{c2}^c (Oe)
95	780	1,64	0,3	120	690	$674 \cdot 10^4$	$122 \cdot 10^4$

Par ailleurs, la dépendance en température de H_{c1} et H_{c2} peut être décrite par une loi du type $H_c(T) = H_c(0) \times (1 - T^2/T_c^2)$, illustrée par la figure II.9.

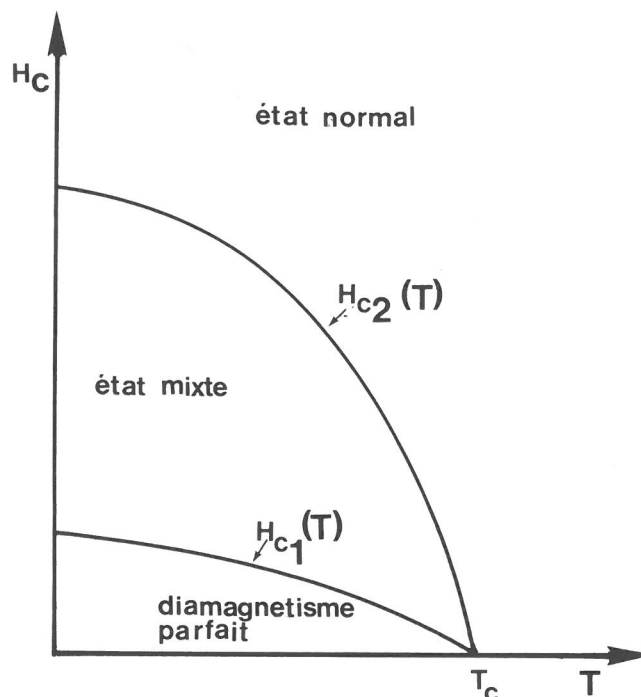


Figure II.9 : Variation avec la température des champs critiques H_{c1} et H_{c2} .

II.2.4. Densités de courant critique

L'anisotropie cristalline affecte aussi les densités de courant critique : ainsi la densité de courant mesurée parallèlement aux plans (ab), notée J_c^{ab} , est supérieure à celle mesurée selon l'axe c, notée J_c^c .

Des mesures d'aimantation effectuées par Senoussi et al. [II.11,12.] sur une poudre orientée de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ montrent que pour des inductions magnétiques de quelques teslas, le rapport $J_c^{ab,(c)}/J_c^c \approx 40$ où $J_c^{x,(y)}$ est la densité de courant critique circulant le long de la direction x quand le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction y.

Par ailleurs, l'évolution de la densité de courant critique J_c^{ab} avec le champ magnétique dépend fortement de la direction suivant laquelle ce dernier est appliqué. Quand H est parallèle à c, les vortex sont piégés par des défauts dans les plans supraconducteurs (notamment par les plans de macles) [I.19. et II.13.] ; $J_c^{ab,c}$ dépend alors fortement du champ magnétique. En revanche, quand H est parallèle au plan (ab), la densité de courant critique $J_c^{ab,(ab)}$ conserve des valeurs élevées même pour des champs magnétiques intenses; les vortex sont alors piégés dans les couches faiblement supraconductrices situées entre les plans O(2)-Cu(2)-O(3) dits CuO_2 [II.14.]. L'écart entre $J_c^{ab,(ab)}$ et $J_c^{ab,(c)}$ dépend donc du couplage entre les plans supraconducteurs. Des mesures de densité de courant critique de transport effectuées par Roas et al. [II.15.] sur une couche mince monocristalline de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en champ parallèle et perpendiculaire au plan (ab) confirment les conclusions déduites des mesures magnétiques, à savoir : $J_c^c,(ab) < J_c^{ab,(c)} < J_c^{ab,(ab)}$.

II.3. LIMITATIONS DE J_c

II.3.1. Limite théorique de J_c : courant de découplage

Le courant critique ne peut pas excéder la valeur du courant de découplage des paires d'électrons supraconducteurs corrélés, qui constitue une limite thermodynamique. Dans le cas d'un matériau isotrope, ce courant est donné par l'équation :

$$J_D = \frac{10 \Phi_o}{12 \pi^2 \sqrt{3} \lambda^2 \xi} \quad \text{où} \quad \Phi_o = \frac{h.c}{2q}$$

A 0 K, en champ magnétique parallèle à c, J_D vaut 10^9 A.cm^{-2} pour un matériau de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui présente des valeurs de λ et de ξ de l'ordre de 140 nm et 1 nm respectivement.

II.3.2. Comportement de type "jonction faible"

Comme nous l'avons évoqué au chapitre I, les mesures de densité de courant critique effectuées sur des échantillons polycristallins élaborés par frittage conduisent à des valeurs beaucoup plus faibles que celles mesurées sur des monocristaux ou sur des couches minces. De plus, J_c décroît rapidement quand le champ magnétique augmente ; ce comportement est caractéristique de la présence de jonctions faibles. Dimos et al. [I.14.] ont effectué des mesures de transport entre deux cristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ séparés par un joint "propre", c'est-à-dire exempt de phase intergranulaire et de microfissure. Ils ont ainsi mis en évidence une chute importante de J_c dès lors que la désorientation entre les deux grains devenait supérieure à 5° , ceci même quand les axes c des deux grains étaient parallèles. D'après ces auteurs, la chute de J_c serait corrélée aux défauts structuraux inhérents à la présence du joint. Il est à noter que les résultats de Dimos indiquent des valeurs de densité de courant critique de l'ordre de 10^4 A.cm^{-2} à 77 K, dans le cas où la désorientation entre les deux grains adjacents est maximale. Les valeurs de J_c mesurées sur des échantillons polycristallins non texturés, qui n'excèdent pas 1500 A.cm^{-2} à 77 K, sont très inférieures à ces valeurs. La différence pourrait résulter de la présence de microfissures et de phases intergranulaires.

D'une façon générale, les faibles valeurs de J_c obtenues sur ces céramiques non texturées résulteraient donc pour une part au moins, de la présence de défauts localisés aux joints de grains (désorientation, microfissures, phases intergranulaires...) qui pourraient constituer des jonctions faibles de type Josephson [I.15. et II.16.].

REFERENCES

- II.1. J.D. Jorgensen, M.A. Beno and al.
Phys. Rev. B **36** [7], 3608 (1987).
- II.2. P.K. Gallagher and al.
J. Am. Ceram. Soc. **72** [10], 1775-88 (1989).
- II.3. A. Rosova.
2nd International Symposium on Domain Structure of Ferroelectrics and Related Materials.
- II.4. N. Ben Kaddour.
Thèse de l'Université François Rabelais - Tours (1991).
- II.5. W.E. Lawrence and S. Doniach.
Proceedings of LT **12**, 361.
Ed. E. Kanda, Academic Press of Japan, Kyoto (1971).
- II.6. V.L. Ginzburg and L.D. Landau.
Zh. Eksperim. i Teor. Fiz **20**, 1064 (1950).
- II.7. B. Janossy, H. Kojima, I. Tanaka, L. Fruchter.
Physica C **176**, 517 (1991).
- II.8. D.E. Farrell, S. Bonham, J. Foster, V.G. Kogan.
PRL **63**, 782 (1989).
- II.9. G.W. Crabtree, W.K. Kwok and al.
International Workshop on Electronic Properties and Mechanisms in high T_c Superconductors. Tsukuba (1991).
- II.10. A. Umezawa, G.W. Crabtree and al.
Phys. Rev. Lett. **62**, 1908 (1989).

- II.11. S. Senoussi, C. Aguillon, S. Hadjoudj.
ICMAS-90 - Grenoble.
Ed IITT, 159 (1990).

- II.12. C. Aguillon, S. Senoussi.
J. Less-Com. Metals **164-165**, 1061 (1990).

- II.13. D. Feinberg, C. Villard.
Phys. Rev. Lett. **65**, 919 (1990).

- II.14. M. Tachiki and S. Takahashi.
Solid State Comm. **70**, 291 (1989).

- II.15. B. Roas, L. Schultz and G. Saemann-Ischenko.
Phys. Rev. Lett. **64**, 479 (1990).

- II.16. R.L. Peterson, J.W. Ekin.
Phys. Rev. **B 37**, 9848 (1988).

CHAPITRE III

Techniques de caractérisation physico-chimiques et physiques utilisées

- 1 - Analyse microstructurale.
- 2 - Analyse structurale et texturale.
- 3 - Analyse chimique.
- 4 - Caractérisations magnétiques et électriques.

Dans ce chapitre sont décrits les principales techniques utilisées et les protocoles d'étude employés pour caractériser la microstructure, la texture, la composition chimique et les propriétés physiques des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

III.1. ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Deux types de microscopes électroniques ont été utilisés pour caractériser la microstructure des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

III.1.1. La Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)

Les échantillons observés sont soit des fractures brutes de préparation soit des surfaces planes obtenues par un polissage mécanique. Dans certains cas, un traitement chimique au moyen d'une solution diluée à 1 g.l^{-1} d'acide acétique a permis de révéler les joints de grains et certaines phases secondaires. Après une métallisation des échantillons au moyen d'un dépôt d'or et de palladium, ceux-ci sont ensuite observés à l'aide d'un microscope électronique JEOL 840 A.

L'image obtenue par émission d'électrons secondaires permet notamment d'apprécier sur des échantillons massifs de taille centimétrique la microstructure, la porosité, la fissuration et la taille des grains. Une grande profondeur de champ alliée au fait que le contraste est essentiellement d'origine topographique contribue à fournir une impression de vision en relief. Dans les conditions de l'étude, la résolution spatiale est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$.

L'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés permet sur des surfaces polies d'obtenir un contraste d'origine chimique et donc de visualiser les différentes phases. Dans les conditions de nos observations, la résolution spatiale est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$.

Associé au M.E.B., un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X permet l'analyse semi-quantitative d'un objet situé sur la surface polie. Bien que de résolution spatiale identique à la microsonde électronique ($1 \mu\text{m}$), l'appareil utilisé (Tracor Northern TN-4000) est moins performant ; en effet, le faisceau électronique d'intensité plus faible ne permet pas d'accéder aux éléments légers.

III.1.2. La Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.)

Nous avons utilisé deux microscopes fonctionnant à des tensions d'accélération maximales de 200 kV (JEOL FX 2000) et de 120 kV (JEOL CX 1200).

Pour l'observation, l'échantillon doit se présenter nécessairement sous forme de lame très mince de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur maximum. La préparation de l'échantillon s'effectue généralement en deux étapes. L'amincissement préliminaire (jusqu'à quelques dizaines de microns) est obtenu par polissage mécanique. Il est suivi d'un décapage par bombardement ionique. Pour réaliser cette seconde étape, l'échantillon collé sur une grille trouée en nickel et refroidi par de l'azote liquide est aminci sous vide partiel par deux jets d'argon ionisé sous une tension d'accélération de 5 kV. Les conditions d'amincissement ont été réglées de telle sorte que le courant électrique produit ait une intensité de 1 μA . De plus, l'échantillon placé en incidence quasi-rasante par rapport aux faisceaux d'argon ($< 10^\circ$) tourne sur lui-même pendant toute l'opération.

Le microscope électronique en transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude de la structure locale des matériaux. Il permet d'accéder à des informations à l'échelle de quelques nanomètres en transmission simple et de quelques angströms en transmission à haute résolution.

Les informations obtenues dans le cas des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ concernent essentiellement les macles, les défauts cristallins, les joints de grains, les phases intergranulaires et les déformations du réseau.

Cette technique présente toutefois deux handicaps majeurs : d'une part, elle n'est pas représentative de l'échantillon massif et d'autre part, la méthode de préparation peut introduire des défauts qui n'existaient pas dans la céramique initiale.

III.2. ANALYSE STRUCTURALE ET TEXTURALE

III.2.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips PW 1050 utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode de cuivre. L'enregistrement est effectué en 2θ .

La diffraction des rayons X fournit des informations "moyennées" concernant un volume macroscopique. Elle a été utilement complétée par la diffraction électronique réalisée à l'aide du microscope électronique en transmission qui a apporté des informations sur la structure cristalline à l'échelle de quelques centaines de nanomètres.

III.2.2. Figures de pôles

Cette étude a été effectuée en collaboration avec D. Chateigner du Laboratoire de Cristallographie (CNRS - Grenoble). Les figures de pôles ont été enregistrées sur la surface plane d'un échantillon par diffraction des rayons X en utilisant la méthode de réflexion proposée par Schulz [III.1.]. Ces figures permettent une analyse quantitative de la répartition dans l'espace des plans (hkl). L'échantillon est en rotation autour de deux axes : l'un (β) normal à la surface de l'échantillon, l'autre (ϕ) correspondant à l'intersection du plan de diffraction avec la surface de l'échantillon (Fig. III.1.).

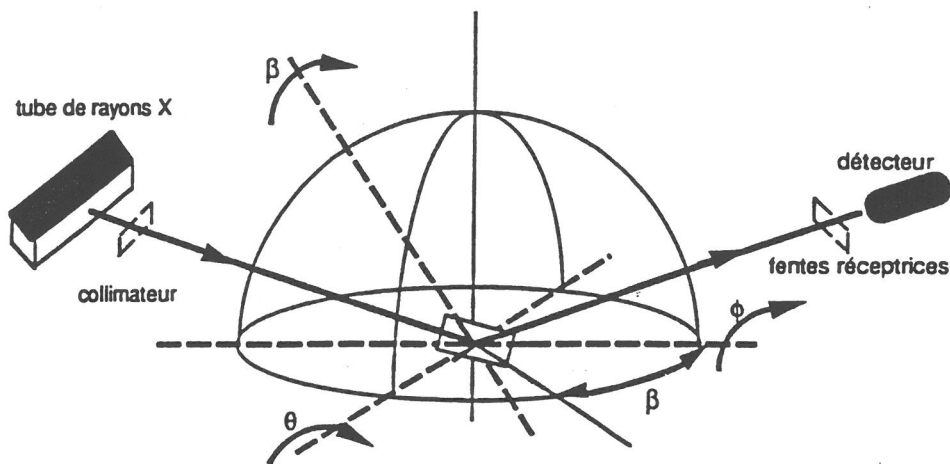


Figure III.1. : Enregistrement d'une figure de pôles par réflexion ; l'angle θ_B de Bragg étant fixé par la raie étudiée.

Pour un angle de Bragg θ_B donné, les rotations autour des axes précédemment cités vont permettre aux plans (hkl) de se trouver en condition de diffraction. Un détecteur mesure l'intensité du faisceau pour (β , ϕ) donné. La figure de pôles traduit par une projection stéréographique (Fig. III.2.) la densité et la répartition des normales du plan cristallographique considéré. La densité des pôles est alors schématisée par des lignes de niveau qui indiquent l'intensité relative d'un pôle. D'après la figure III.2., si on considère une sphère de centre O, une normale à la surface issue du point O rencontre l'hémisphère nord en P. La projection stéréographique p de P est l'intersection de la direction P-S (S étant le pôle sud) avec le plan xOy.

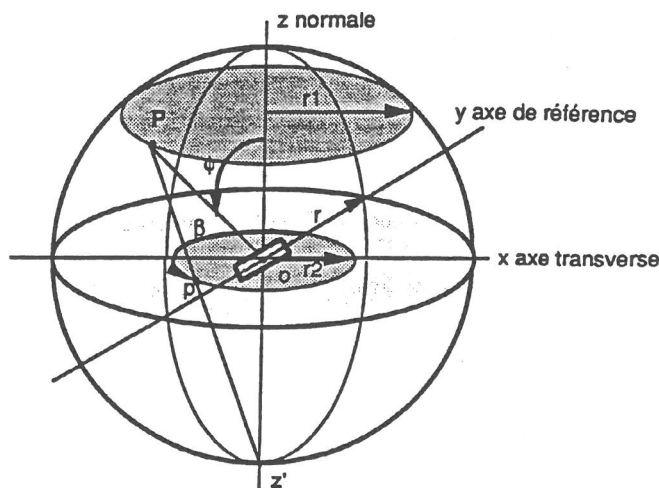


Figure III.2. : Projection stéréographique sur un plan xOy coïncidant avec la surface de l'échantillon [III.2.].

III.3. ANALYSE CHIMIQUE

III.3.1. Dosage chimique de la teneur en oxygène par le sel de Mohr

L'écart δ à la stoechiométrie influence notablement les propriétés supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. C'est pourquoi la détermination de la teneur moyenne en oxygène au sein des céramiques est nécessaire pour pouvoir s'assurer de la bonne oxygénation du matériau et de son homogénéité en composition.

Un certain nombre de méthodes permettant d'accéder à δ sont proposées dans la littérature. On peut citer l'analyse thermogravimétrique [III.3.], la diffraction par les rayons X, le dosage iodométrique [III.4.] et la spectroscopie Raman [III.5.] ; le principe et la validité de chacune de ces méthodes sont discutés dans l'annexe III. Dans la mesure où celles-ci se caractérisent soit par une mise en oeuvre délicate soit par une précision faible ou aléatoire, j'ai été amené, en collaboration avec M. Sanz et J.P. Bonnet, à mettre au point une méthode de dosage par le sel de Mohr particulièrement adaptée aux céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ inhomogènes.

Le principe de ce dosage s'appuie sur l'oxydation des ions ferreux contenus dans la solution de sel de Mohr par les espèces Cu^{3+} contenues dans la céramique :



Les ions ferreux n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par les ions bichromates :



Cependant, le point critique du dosage réside dans la dissolution du matériau. Un milieu trop acide favorise en effet l'oxydation de l'eau par les espèces Cu^{3+} . Une dissolution lente en milieu faiblement acide et à ébullition légère a donc été préconisée pour limiter l'oxydation compétitive de l'eau. De plus, les ions ferreux ont tendance en milieu acide à chaud à s'oxyder lentement en ions ferriques. Cette réaction étant catalysée par la présence des ions cuivriques, il est important d'ajouter du sulfate de cuivre à la solution témoin.

Cette méthode présente alors une très bonne fiabilité et la précision est de l'ordre de $\Delta\delta = 0,01$. Par ailleurs, elle permet de ne doser que les espèces Cu^{3+} . Son mode opératoire est donné en annexe III.

III.3.2. Analyse chimique par microsonde électronique (sonde de Castaing)

Cette technique a permis une analyse quantitative des cations (yttrium, baryum et cuivre) et le cas échéant du fluor à l'échelle du micromètre sur des sections polies d'échantillons massifs. Elle a aussi conduit à la réalisation de cartes de répartition (ou images X) de chacun de ces éléments.

III.3.3. Analyse chimique des surfaces par spectrométrie des électrons Auger

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec M. Lahaye du Département de Microanalyse par Sonde Electronique de Bordeaux sur un microscope électronique à balayage Auger phi model 18-075.

C'est une méthode d'analyse chimique qualitative et semi-quantitative adaptée à la détermination de la composition des premières couches atomiques. L'épaisseur analysée à chaque instant est de 2 nm. La combinaison avec un décapage ionique progressif permet d'établir des profils de composition sur une profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Cette méthode nécessite de travailler en ultravide (10^{-9} Torr) car la moindre couche de contamination masque entièrement l'information.

La spectrométrie Auger a été utilisée pour étudier la diffusion ou la ségrégation d'éléments à la surface des grains ou aux joints de grains des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

III.3.4. Analyse des surfaces par spectrométrie des photoélectrons (XPS)

Cette étude a été réalisée en collaboration avec C. Cardinaud et G. Turban à l'Institut des Matériaux de Nantes au sein du département des "Plasmas Froids" à l'aide d'un spectromètre LEYBOLD AG LH 12.

C'est une méthode d'analyse chimique qualitative et semi-quantitative adaptée à l'étude de la nature des liaisons chimiques de surface. En effet, l'énergie des photoélectrons associée aux éléments purs étant prise comme témoin, la mesure du déplacement chimique d'un pic permet d'obtenir des informations notamment sur la nature des liaisons chimiques, sur le degré d'oxydation des ions et sur leur coordinence [III.6.]. Ces déplacements souvent inférieurs à 1 eV nécessitent l'utilisation d'un spectromètre de haute résolution avec monochromateur. Bien que la profondeur d'échappement des photoélectrons soit de l'ordre de quelques nanomètres, il est possible de n'analyser que les premières couches atomiques superficielles en utilisant une canne angulaire capable de faire varier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon. Les signaux subissent un traitement numérique afin de déconvoluer les pics voisins et de lisser le bruit statique.

III.4. CARACTERISATIONS MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES

Notre étude se place dans le contexte plus général de l'analyse des facteurs limitant le courant critique des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Un examen des valeurs de J_c annoncées dans la littérature montre qu'elles sont fortement dépendantes de la méthode de caractérisation utilisée et de la taille de l'échantillon [I.4.]. C'est pourquoi, bien qu'ayant utilisé épisodiquement plusieurs techniques, nous nous sommes attachés à caractériser tous nos échantillons sous une même forme à l'aide de l'une d'entre elles ; à savoir, la susceptibilité alternative en champ magnétique faible [III.7.]. Cette méthode inductive et non polluante peut en effet fournir des informations sur :

- la température de la transition supraconductrice,
- la largeur de la transition supraconductrice,
- la dépendance en champ de la susceptibilité magnétique de l'échantillon,
- le comportement de type granulaire ou monocristallin de l'échantillon,
- le volume supraconducteur de l'échantillon,
- la densité de courant critique et sa dépendance en température.

La signification des valeurs de J_c déterminées en utilisant le modèle de Bean (Annexe IV) a été largement discutée dans le cas des céramiques frittées [III.8,9.]. Les vérifications expérimentales ont montré qu'il est possible d'obtenir un bon accord entre les valeurs ainsi calculées et celles mesurées directement dans les mêmes conditions de champ magnétique par la méthode des quatre contacts. Toutefois, seule cette dernière technique est à même d'indiquer la capacité effective de transport de courant dans le supraconducteur.

III.4.1. Mesure de susceptibilité alternative en champ magnétique faible

Les mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées en collaboration avec E. Marquestaud et P. Dordor au service des Mesures Electriques du Laboratoire de Chimie du Solide au moyen d'un pont à inductance mutuelle fonctionnant à 333 Hz [III.10.]. Ces mesures permettent de suivre les variations avec la température des composantes réelle χ' (en phase) et imaginaire χ'' (en quadrature de phase) de la susceptibilité χ ($\chi = \chi' + i\chi''$) d'un matériau supraconducteur soumis à différents champs magnétiques faibles. L'échantillon, généralement de forme parallélépipédique ($2 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$) est soumis à un champ magnétique alternatif dirigé parallèlement à l'axe principal du barreau et dont l'amplitude varie de 0,1 à 10 oersted.

La partie réelle, χ' , renseigne surtout sur l'influence de la température et du champ magnétique sur la transition paramagnétique-diamagnétique du supraconducteur.

La partie imaginaire, χ'' , reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie d'origine magnétiques induites par le déplacement irréversible des lignes de flux dans l'échantillon. Pour un champ donné, la variation de χ'' avec la température présente un maximum dont le comportement peut être interprété qualitativement d'après le modèle de l'état critique de Bean [III.11.]. Dubots et Cave [III.12.] ont en effet montré que l'évolution de χ'' au cours de la transition pouvait être interprétée en terme de pénétration complète puis incomplète du flux magnétique. Selon ces auteurs, pour un champ magnétique donné, il est alors possible de déterminer la valeur de J_c à la température correspondant au maximum de χ'' (Annexe IV). Cette technique de caractérisation présente deux avantages importants :

- (i) - Ne nécessitant pas de contact électrique, elle diminue les risques de pollution et permet de suivre sur un même échantillon les effets réels des traitements post-frittage.
- (ii) - Dans certains cas, l'évaluation de la densité de courant critique au niveau des jonctions par rapport à celle du grain est possible.

III.4.2. Mesure de courant critique par une méthode à quatre contacts

Les mesures ont été effectuées sur nos échantillons dans les laboratoires suivants :

- Centre de Recherche d'Alstom-Alcatel (Marcoussis)
- CRTBT (Grenoble)
- ENSCI (Limoges)

La méthode consiste à déterminer une densité de courant critique de transport à une température (généralement 77 K) et sous un champ magnétique (généralement le champ

propre) donné. Pour ce faire, un courant continu d'intensité croissante est appliqué aux extrémités de l'échantillon à partir de deux contacts électriques. Le courant critique est obtenu lorsque le champ électrique mesuré entre deux prises de potentiel est supérieur à $1\mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Fig. III.3.) ; le matériau devient alors non supraconducteur.

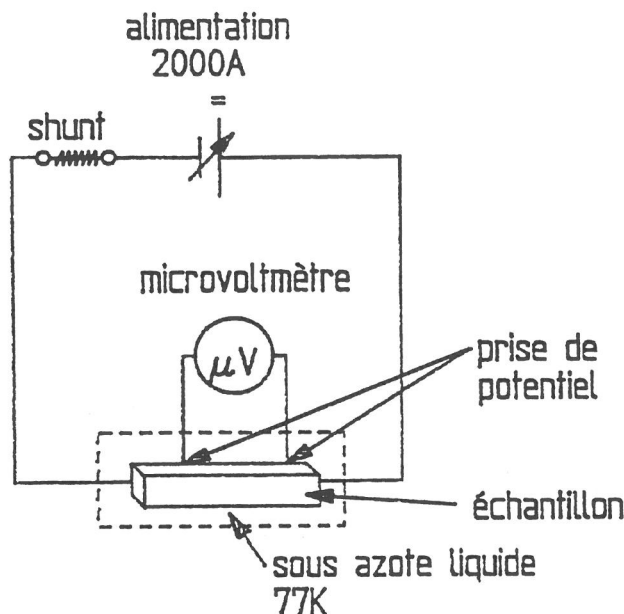


Figure III.3. : Principe de la mesure de densité de courant critique par la méthode à quatre contacts.

Les contacts électriques d'amenées de courant sont la plupart du temps réalisés en utilisant de l'argent, soit sous forme de laque soit sous forme de dépôt. Le profil thermique utilisé lors du recuit sous oxygène de l'ensemble échantillon + contacts est présenté ci-dessous à la figure III.4.

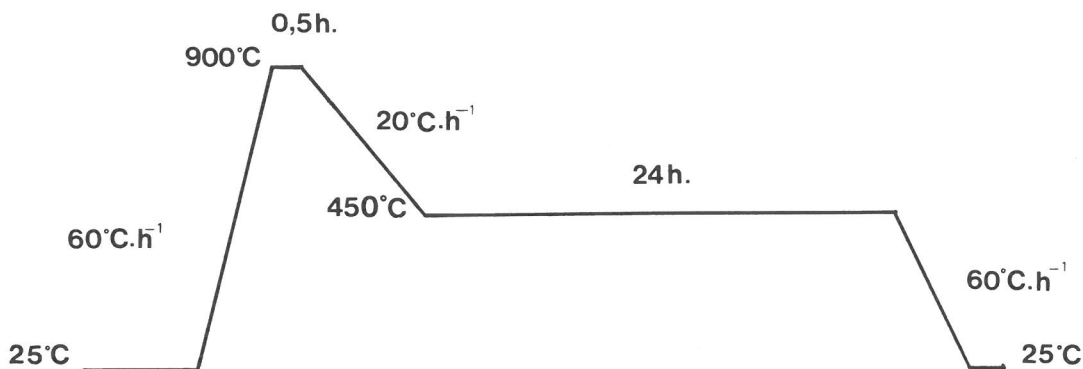


Figure III.4. : Cycle thermique utilisé lors du recuit des contacts.

Les échantillons étudiés se présentaient sous la forme de parallélépipèdes de section variée (3 à 30 mm²). En utilisant des recuits à température élevée, il est possible d'obtenir des contacts à même de supporter le passage de plusieurs centaines d'ampères [III.13, 14.]. Sans un tel recuit, il n'est pas rare que l'échauffement provoque la rupture d'un contact et interrompe la mesure. Seul ce type de mesure indique la capacité effective de transport du courant dans le supraconducteur dans les conditions d'utilisation pratiques.

III.4.3. Mesure de résistivité électrique

La mesure de la résistivité (ρ) de quelques échantillons parallélépipédiques (2 x 2 x 12 mm³) en fonction de la température a été réalisée par la méthode dite des quatre pointes. Celle-ci permet de s'affranchir de l'effet des résistances de contact qui, dans le cas des matériaux supraconducteurs, sont très supérieures à celle de l'échantillon, même à $T > T_C$. Chaque mesure effectuée en courant continu (≈ 1 à 10 mA) est répétée en inversant le sens du courant. La moyenne des deux tensions recueillies permet de minimiser l'effet des f.e.m. parasites susceptibles d'apparaître aux points de contact ou sous l'effet d'un gradient de température. Cette mesure permet d'évaluer un certain nombre de caractéristiques de la transition supraconductrice entre l'état normal généralement de type métallique et l'état supraconducteur. A partir de la courbe $\rho = f(T)$ sont définis les paramètres suivants :

- température critique onset (T_C onset) :

C'est la température au dessous de laquelle la résistivité ne suit plus une loi en $\rho_0 + BT^5$ caractéristique de l'état normal.

- largeur de la transition (ΔT_C) :

C'est l'écart entre les températures pour lesquelles ρ vaut respectivement 90 et 10% de sa valeur dans l'état normal, prise à T_C onset.

- température de transition (T_C) :

C'est la température pour laquelle ρ vaut 50 % de sa valeur dans l'état normal.

III.4.4. Etude des cycles d'aimantation

III.4.4.a. Etude de l'influence de la température sur l'aimantation à champ constant

Les mesures d'aimantation ont été effectuées entre 6 et 100 K sous un champ magnétique continu et faible (100 Oe) à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID

(Superconducting Quantum Interference Device). Son système de détection à deux bobines supraconductrices lui confère une grande sensibilité ($\approx 10^{-6}$ e.m.u.). L'échantillon de forme parallélépipédique est tout d'abord refroidi sous champ nul à 6 K. Le champ magnétique continu d'intensité 100 Oe est alors appliqué. La température est ensuite augmentée par palier jusqu'à 100 K en enregistrant la variation de l'aimantation M . La mesure est alors sensible à l'effet d'écran et la variation obtenue est dite "courbe ZFC" (Zero Field Cooled). L'échantillon est enfin refroidi de 100 à 6 K sous le champ magnétique de 100 Oe. Les mesures caractérisent alors l'effet Meissner et la courbe obtenue est appelée "courbe FC" (Field Cooled). Dans les supraconducteurs de type II tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ce cycle d'aimantation n'est pas réversible et présente donc une hystérésis.

III.4.4.b. Etude de l'influence du champ magnétique sur l'aimantation à température constante

Ces mesures ont été réalisées au CRTBT (Grenoble) à l'aide d'un magnétomètre à extraction équipé d'une bobine supraconductrice permettant d'atteindre une induction de 8 teslas. Les échantillons étudiés se présentaient sous la forme de cube. Les valeurs d'aimantation M mesurées ont été corrigées en soustrayant le signal obtenu à vide pour chaque température. Les courbes ont été tracées en reportant l'aimantation en fonction du champ interne H_i défini par la relation : $\mu_0 H_i = \mu_0 H_a + nM$ où μ_0 est la perméabilité du vide, H_a le champ magnétique appliqué et n le coefficient de champ démagnétisant.

Ces courbes d'aimantation $M = f(T)$ et $M = f(H_i)$ peuvent renseigner sur :

- la température de la transition magnétique,
- le volume supraconducteur,
- la densité de courant critique (Annexe IV),
- l'homogénéité de la teneur en oxygène au sein de la céramique,
- la force d'ancrage des lignes de flux magnétiques.

REFERENCES :

- III.1. L.G. Schulz.
J. Appl. Phys. **20**, 1030 (1949).
- III.2. M. Ingold.
Thèse de l'Université J. Fourier de Grenoble (1990).
- III.3. V. Sridharan, A. Raman and al.
Journal of Materials Science **27**, 4483-88 (1992).
- III.4. D.C. Harris and T.A. Hewston.
J. Sol. State Chem. **69**, 182-185 (1987).
- III.5. P.V. Huong, J.C. Frison, L. Nganga and J.P. Chaminade.
Materials Science and Engineering **B5**, 255 (1990).
- III.6. J.P. Eberhart
Dunod (1989).
- III.7. R.B. Goldfarb, M. Lelental, C.A. Thompson.
NISTIR 3977 Plenum Press, New-York. (1992).
- III.8. M. Murakami and N. Koyama.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **156** (1989).

- III.9. M. Polak, F. Hanic and al.
Physica C **156**, 79-89 (1988).

- III.10. J.C. Frison
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1990).

- III.11. C.P. Bean.
Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).

- III.12. P. Dubots and J. Cave.
Cryogenics **28**, 661 (1988).

- III.13. F. Grivon and al.
ICMC preprint, Garmisch (1990).

- III.14. K. Chen and al.
Appl. Phys. Lett. **56**, 2675 (1990).

CHAPITRE IV

Echanges Solide-Gaz

Etude de la réactivité d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au contact de l'atmosphère à température ambiante (H_2O , CO_2) et au cours de traitement thermique sous oxygène et sous fluor

- 1 - Introduction.
- 2 - Etude de la décomposition des carbonates.
- 3 - Etude du rôle des interfaces solide-gaz au sein des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- 4 - Traitements d'oxydation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous contrainte.
- 5 - Traitement de fluoration par voie gazeuse.

IV.1. INTRODUCTION

Les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ réagissent fortement avec l'atmosphère à température ambiante [I.17.]. Notre étude a pour objet de comprendre les mécanismes régissant ces réactions afin de les maîtriser et d'optimiser les procédés de synthèse de ces matériaux. Nous nous intéresserons essentiellement dans ce chapitre aux interactions de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec les gaz suivants :

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (dégradation à l'air),
- O_2 (maîtrise de la composition),
- F_2 (protection du matériau).

IV.1.1. Teneur en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.1.1.a. Existe-t-il une teneur en oxygène optimale ?

La teneur optimale en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ serait celle qui correspondrait aux plus fortes valeurs de H_c et J_c à 77 K. Elle n'a pas encore été déterminée avec précision. Toutefois, il est possible de l'estimer à partir des considérations suivantes :

- Comme nous l'avons signalé au paragraphe II.1., plus la composition est proche de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, plus la température critique T_c est élevée. Toutefois, les variations de T_c deviennent très faibles pour des valeurs de $\delta \leq 0,17$, T_c étant de l'ordre de 90 K [I.16.].
- Goodman et al [I.18.] ont établi la relation $H_{c2} = 3,11.10^2 \times \gamma \times \rho \times T_c$ qui lie le champ critique à 0 K, $H_{c2}(0)$, à la chaleur spécifique électronique dans l'état normal (γ), à la résistivité dans l'état normal (ρ) et à T_c . Dans le domaine de composition où T_c ne varie pratiquement plus, à savoir $0 \leq \delta \leq 0,17$, $H_{c2}(0)$ pourrait être d'autant plus élevé que la résistivité serait grande. ρ dans l'état normal étant une fonction croissante de δ [IV.1.], une valeur de δ voisine de 0,17 pourrait donc constituer une teneur en oxygène optimale.
- Même si les lacunes d'oxygène sont majoritairement placées dans les chaînes CuO , le désordre intrinsèque impose une augmentation de la concentration en défaut dans les plans (CuO_2) quand δ croît. Compte tenu de la très faible longueur de cohérence du composé

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les lacunes d'oxygène des chaînes CuO pourraient par ailleurs constituer des centres d'ancrage favorables à l'obtention de fortes densités de courant critique J_c [I.18.].

L'ensemble de ces considérations suggèrent qu'une teneur ($7 - \delta$) en oxygène égale ou légèrement supérieure à 6,83 est requise pour obtenir des propriétés supraconductrices optimales à 77 K et que des compositions aussi riches en oxygène que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ne sont sans doute pas nécessaires.

La figure IV.1. illustre l'aspect cinétique de l'échange d'oxygène avec l'atmosphère. Elle montre l'évolution avec le temps de la prise de masse d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ refroidie en 2 h. de 920°C à 400°C sous oxygène puis maintenue pendant 17 h. à cette dernière température. La prise de masse qui se produit au cours du refroidissement est rapide et importante.

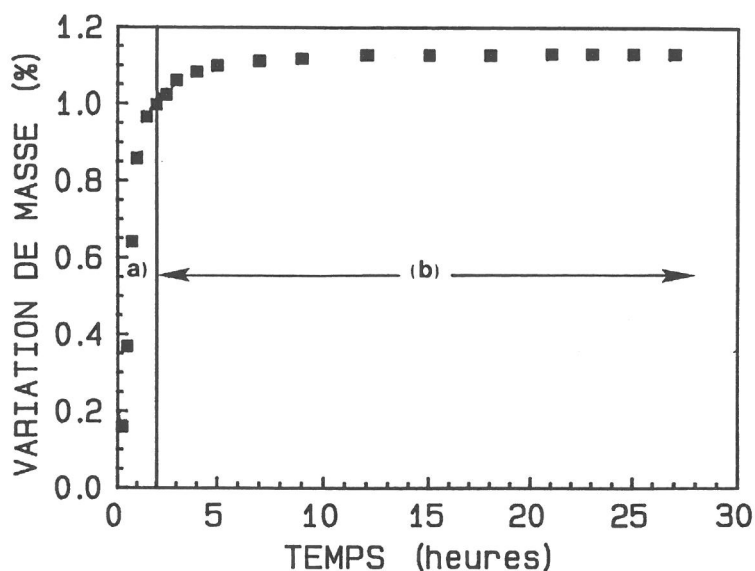


Figure IV.1. : Evolution de la masse relative d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au cours du refroidissement sous oxygène de 920°C à 400°C (a), et au cours du palier à 400°C (b).

IV.1.1.b. Maîtrise de la teneur en oxygène dans les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Comme nous l'avons déjà souligné, la teneur en oxygène du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ varie fortement avec les conditions de préparation : température et pression partielle d'oxygène (paragraphe II.1.). Dans les conditions d'équilibre thermodynamique sous une pression partielle d'oxygène de 1 atm., les teneurs en oxygène $7 - \delta = 6,83$ et $7 - \delta = 7,00$ sont obtenues pour une température de 570°C et de 310°C respectivement [II.2.].

Il semblerait donc que la teneur en oxygène ($7 - \delta$) des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puisse être aisément maîtrisée à l'aide d'un refroidissement lent suivi d'un palier sous oxygène à la température correspondant à la valeur de ($7 - \delta$) désirée.

La situation n'est pas en réalité aussi simple, comme le montrent les résultats du tableau IV.2. Les teneurs moyennes ($7 - \delta$) en oxygène de céramiques frittées à 920°C pendant 2 h., refroidies lentement puis maintenues sous oxygène pendant 24 h. à 350°C , 450°C ou 550°C sont comparées aux valeurs obtenues par Gallagher et al. [II.2.] dans le cas de l'équilibre thermodynamique. Les compositions des céramiques présentées dans ce tableau ont été obtenues en utilisant le dosage chimique décrit à l'annexe III.

Tableau IV.2. :
Comparaison des teneurs moyennes en oxygène expérimentale et théorique de
céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ refroidies lentement sous O_2
et recuites à différentes températures

Conditions de recuit	Sans recuit	350°C sous O_2	450°C sous O_2	550°C sous O_2
$7 - \delta$ expérimental	6,71	6,71	6,74	6,79
$7 - \delta$ correspondant à l'équilibre	----	6,99	6,96	6,86

Cette comparaison indique que l'oxydation de ces céramiques, dont la compacité est de 88%, reste très incomplète. De plus, $7 - \delta$ est toujours nettement inférieur à 6,83, valeur susceptible de conduire à des matériaux présentant des densités de courant critique optimisées du point de vue de la composition en oxygène.

Des mesures de J_c par la méthode pulsée ont été effectuées en collaboration avec F. Weiss du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble. Les faibles valeurs de J_c obtenues (Tableau IV.3.) sont, pour une part au moins, dues à la teneur insuffisante en oxygène de ces matériaux.

Tableau IV.3. :
Influence d'un recuit à 450°C sur la densité de courant critique
d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittée à 920°C
et refroidie lentement sous oxygène

Traitement d'oxydation	Sans recuit	Recuit à 450°C sous O_2
J_c (A.cm^{-2}) à 77 K	375	400

IV.1.2. Stabilité des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est sensible à la vapeur d'eau et au gaz carbonique de l'air [I.17.]. Ses propriétés sont par conséquent susceptibles d'évoluer dans le temps. Les diffractogrammes de rayons X reportés à la figure IV.4. montrent l'évolution d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ durant son stockage. Seules quelques traces d'impuretés sont visibles sur le diffractogramme de la poudre stockée dans une enceinte confinée de petit volume.

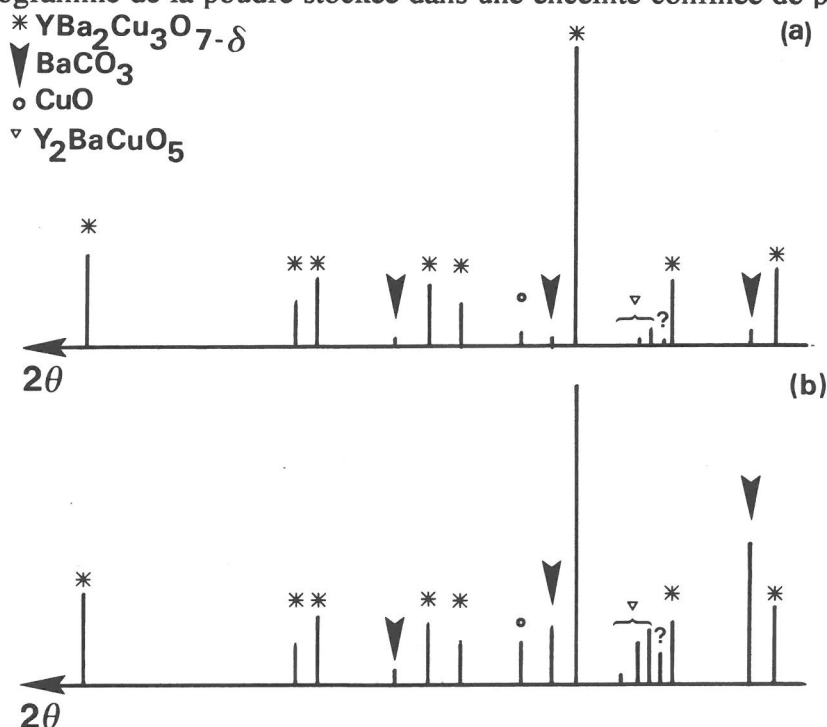
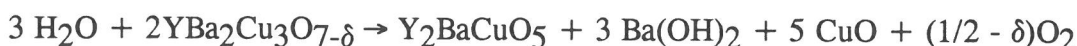
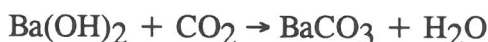


Figure IV.4. : Diffractogrammes de rayons X de deux poudres de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,39$), l'une stockée dans une enceinte confinée de petit volume (a), l'autre maintenue pendant 45 jours en contact avec l'atmosphère (b).

Après 45 jours de contact avec l'air à température ambiante, les raies correspondant aux phases secondaires BaCO_3 , CuO et Y_2BaCuO_5 apparaissent. La formation de ces composés semble confirmer le mécanisme de décomposition à l'air de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ proposé par de nombreux auteurs [I.17. et IV.2,3.] : La vapeur d'eau attaquerait le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour former de l'hydroxyde de baryum selon la réaction :



L'hydroxyde réagirait à son tour avec le gaz carbonique de l'atmosphère selon la réaction :



Toutefois la présence de raies supplémentaires qui pourraient correspondre à des oxycarbonates de baryum et d'yttrium tels que $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7.\text{CO}_2$ ou $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9.\text{CO}_2$ [IV.4,5.] suggère que le mécanisme de décomposition à l'air de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est plus complexe que celui décrit précédemment [IV.6.].

La décomposition de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ serait de plus d'autant plus rapide que δ est grand et que la surface spécifique de la poudre est élevée.

Il est à noter que d'après les données thermodynamiques disponibles [IV.7.], le carbonate de baryum formé ne peut se décomposer en $\text{BaO} + \text{CO}_2$ sous air pur ($P_{\text{CO}_2} = 3,3.10^{-4}$ atm.) qu'au dessus de 810°C . Le frittage vers 900°C sous air ou sous oxygène d'une poudre partiellement décomposée devrait donc en principe permettre de restituer totalement la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Le spectre infrarouge reproduit à la figure IV.5. a été obtenu en utilisant une technique de réflexion spéculaire sous incidence quasi-rasante en polarisation. La surface analysée correspond à la section d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittée 2 h. à 920°C sous oxygène. Ce spectre présente une bande de vibration vers 1400 cm^{-1} caractéristique de la présence d'ions $(\text{CO}_3)^{2-}$. L'élimination des ions carbonates n'est donc pas totale au coeur du matériau même après un traitement de deux heures à 920°C sous O_2 . Ce résultat suggère que la pression partielle du gaz carbonique dans les pores au sein de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reste élevée du fait d'une convection insuffisante, ou qu'il existe un composé carbonaté plus stable que BaCO_3 dans le système Y-Ba-Cu-O-C [IV.8.].

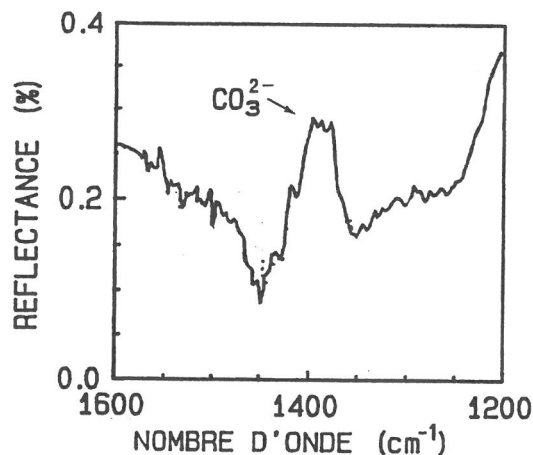


Figure IV.5. : Domaine de réflectance des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ du spectre infrarouge de la section d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.1.3. Objectifs

Nous nous proposons dans ce chapitre de tenter de déterminer l'**origine de la limitation à l'oxydation** en étudiant le rôle des interfaces solide-gaz au sein des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cette étude nous conduira ensuite à proposer **des solutions innovatrices permettant d'augmenter la teneur en oxygène** de ces matériaux insuffisamment oxydés.

Ces carbonates résiduels étant susceptibles d'affecter les propriétés supraconductrices des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, nous nous sommes ensuite intéressés à un traitement chimique permettant de **stabiliser ce matériau, en le protégeant de l'action des agents atmosphériques H_2O et CO_2** .

IV.2. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES CARBONATES

IV.2.1. Matériaux utilisés

IV.2.1.a. Poudre de départ

Nous avons principalement utilisé un lot de poudre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fourni par Rhône-Poulenc (référence SU87). Cette poudre avait été obtenue par coséchage d'une solution de nitrates d'yttrium, de baryum et de cuivre [IV.9.]. La composition cationique moyenne en mole est de 1 Y pour 1,98 Ba et 3,04 Cu. La taille moyenne des grains est évaluée à $1,7 \mu\text{m}$. La surface spécifique, déterminée par B.E.T., est de $0,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Lors de l'utilisation, la teneur moyenne en oxygène était de 6,61. Cette poudre a une forte tendance à se carbonater dans les conditions de stockage (air).

IV.2.1.b. Mise en forme et frittage des échantillons

La poudre de départ, sans avoir été broyée ni calcinée, est pressée sans liant sous une pression uniaxiale de 120 MPa. Les échantillons obtenus se présentent sous forme de petits barreaux parallélépipédiques de $2 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$. Leur densité en cru ($\approx 4,20$) est d'environ 68% de la densité théorique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.61}$.

Nous avons cherché à déterminer les conditions de frittage permettant d'obtenir de manière reproductible un matériau présentant la microstructure et les propriétés supraconductrices les plus favorables. L'influence de la température de frittage sous O_2 sur l'évolution thermique de la densité de courant critique $J_{\text{c(a.c.)}}$ d'une céramique frittée 2 h. est reportée à la figure IV.6.

Pour des températures de frittage, T_f , inférieures à 920°C , la céramique se densifie peu (compacité = 0,70 pour $T_f = 910^\circ\text{C}$), ce qui explique les faibles valeurs de $J_{\text{c(a.c.)}}$ obtenues. Pour des températures de frittage supérieures à 920°C , l'apparition d'une phase liquide [IV.10-12.] qui conduit à une croissance inhomogène des grains et à la formation de fissures [IV.13, 14.] serait à l'origine des faibles valeurs de $J_{\text{c(a.c.)}}$ reportées. Notre choix s'est donc porté sur un frittage de deux heures à 920°C sous oxygène.

Les vitesses de chauffe ($1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) et de refroidissement ($0,8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) ont été choisies afin d'éviter la formation de fissures et d'optimiser la prise en oxygène au sein de la céramique. Le cycle thermique utilisé est schématisé à la figure IV.7.

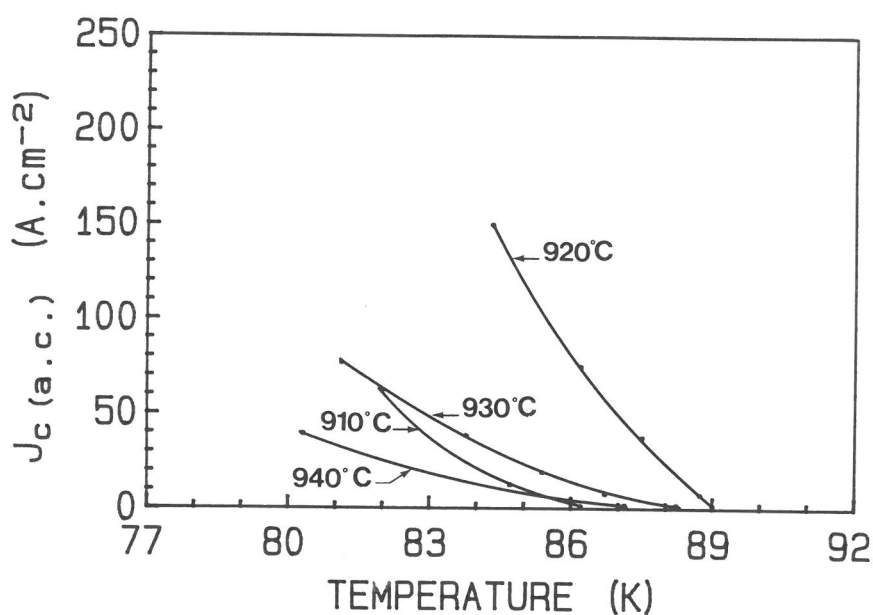


Figure IV.6. : Influence de la température de frittage de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sur l'évolution thermique de J_c (a.c.).

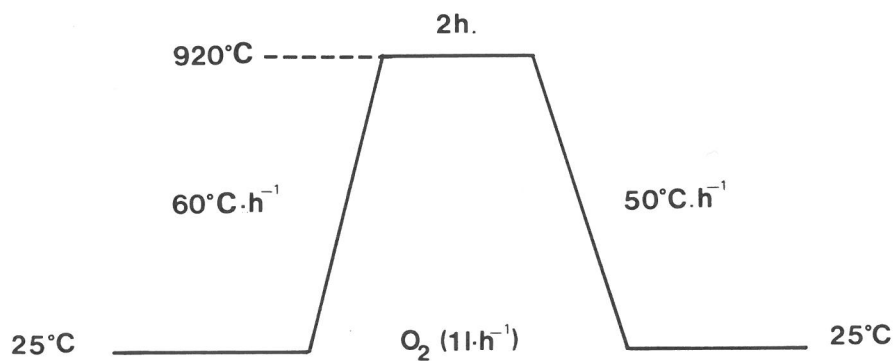


Figure IV.7. : Cycle thermique utilisé pour le frittage des céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ainsi obtenues sont constituées de petits grains homogènes d'environ $3\ \mu\text{m}$ de diamètre (Fig. IV.8.). La compacité de ces matériaux peu fissurés est d'environ 0,88. Elle correspond donc à une porosité interconnectée favorable à l'oxydation.

Toutefois, la teneur moyenne en oxygène n'est que de 6,71. Par ailleurs, l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique de ces céramiques après un refroidissement sous champ nul, présente outre une valeur de T_c de 91 K un changement de pente vers 70 K caractéristique de la présence de domaines faiblement oxygénés ($7 - \delta < 6,73$) (Fig. IV.9.). Ce résultat suggère l'existence d'un gradient de composition en oxygène au sein de l'échantillon.

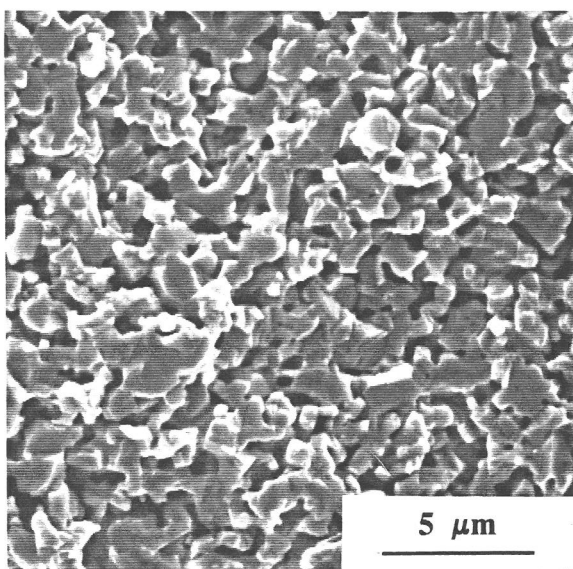


Figure IV.8. : Microstructure d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittée pendant deux heures à 920°C sous oxygène.

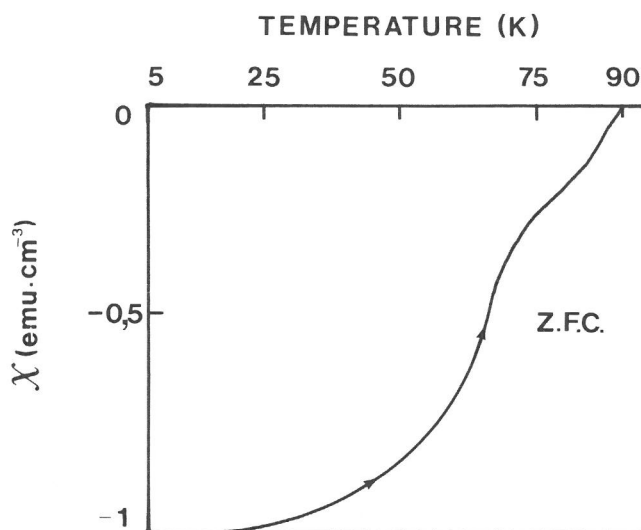


Figure IV.9. : Variation de la susceptibilité magnétique avec la température (sous $H = 100\ \text{Oe}$) après refroidissement sous champ nul, d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.2.2. Etude de la décomposition du carbonate de baryum

Comme nous l'avons souligné précédemment, le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se décompose progressivement à l'air ($P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm.}$) à température ambiante en formant notamment des carbonates. Nous nous sommes donc attachés à étudier la cinétique de leur décomposition à température élevée aussi bien au sein de la poudre que pendant le frittage.

Cas de la poudre

D'après les données thermodynamiques [IV.7.], la poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ peut être restaurée par traitement sous O_2 à une température supérieure à 875°C . L'évolution de la perte de masse relative de la poudre utilisée (lot Rhône-Poulenc SU87) en fonction du nombre de traitements de décarbonatation de 5 h. à 875°C sous O_2 est représentée à la figure IV.10. La poudre a subi un broyage manuel entre chaque traitement. Il est à noter que la masse initiale de poudre était de l'ordre de 1 g., que le courant d'oxygène avait un débit de 1 l.h^{-1} et que la vitesse de refroidissement était de $0,8^\circ\text{C.min}^{-1}$.

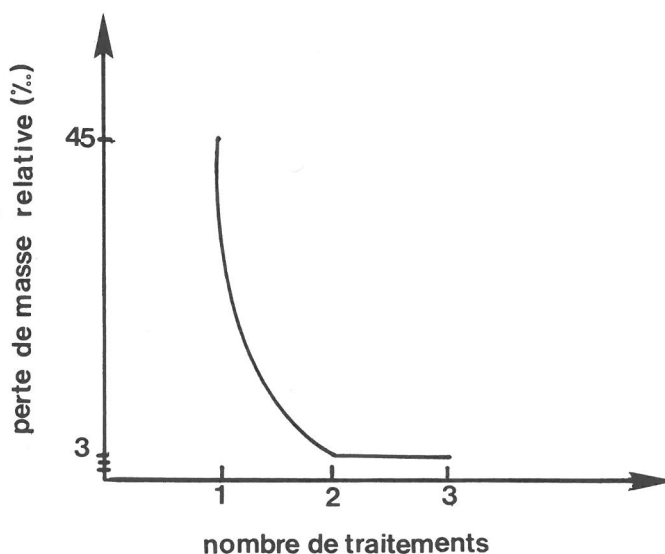


Figure IV.10. : Variation de la perte de masse de la poudre en fonction du nombre de traitements de décarbonatation.

Deux traitements sont au moins nécessaires pour éliminer la majorité des carbonates présents au sein de la poudre, comme le confirment les diffractogrammes de rayons X. Toutefois, ce traitement de décarbonatation de la poudre à température élevée, qui est particulièrement sensible aux effets de masse et au débit gazeux présente les inconvénients suivants :

- Ce traitement ne décompose pas nécessairement les phases parasites plus stables que BaCO_3 dans le système Y-Ba-Cu-O-C [IV.8.] et présentes en quantité indétectable par les techniques radiocristallographiques. Des solutions sont néanmoins envisageables pour éviter que le gaz carbonique reste piégé dans les pores. Des opérations répétées de broyage suivi d'un traitement thermique en utilisant un lit fluidisé permettraient de brasser avec plus d'efficacité le volume gazeux de l'enceinte et d'évacuer le CO_2 , facilitant ainsi la décomposition des carbonates résiduels.
- La mise en forme de barreaux à partir d'une telle poudre est difficilement réalisable dans les conditions normales de pressage. En effet, ces barreaux se clivent systématiquement ce qui peut être imputé à l'absence de groupement organique ou de trace d'eau, tous deux jouant le rôle de liant.
- La compacité des céramiques frittées à partir d'une telle poudre est faible ($\approx 0,80$ pour $T_f = 920^\circ\text{C}$), comme nous le verrons ultérieurement.

La température de décarbonatation étant voisine de celle du début de frittage de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, nous avons préféré par la suite décarbonater les céramiques pendant le cycle de frittage.

Cas d'une céramique

Pour ce faire, nous avons suivi la cinétique d'élimination des carbonates présents dans des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ contenant des quantités contrôlées de carbonates. Des barreaux de poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été frittés à 920°C sous O_2 pendant deux heures, puis traités pendant une heure à 800°C dans un mélange Ar/ CO_2 tel que $P_{\text{CO}_2} = 0,02$ ou $0,05$ atm. Les échantillons ainsi obtenus ont ensuite été portés à 920°C sous courant de O_2 (1 l.h^{-1}) dans une thermobalance (Sétaram B70) afin de suivre la cinétique de décarbonatation. Les variations isothermes avec le temps de la masse relative de chacune des céramiques sont reportées à la figure IV.11 pour les deux compositions gazeuses envisagées.

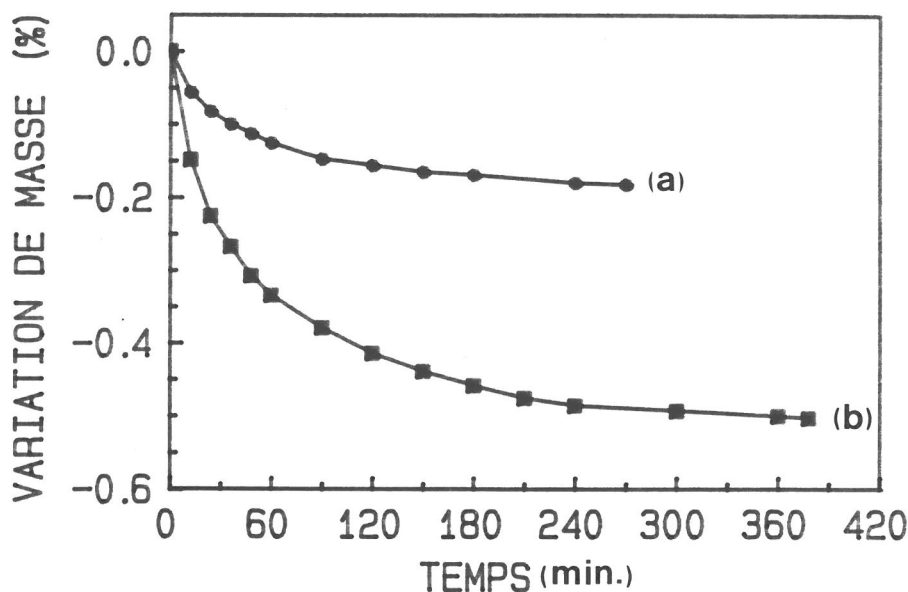


Figure IV.11. : Cinétique isotherme sous oxygène à 920°C de la perte de masse relative de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préalablement carbonatées 1 h. à 800°C dans une atmosphère contenant 0,98 Ar-0,02 CO_2 (a) ou 0,95 Ar-0,05 CO_2 (b).

Ces courbes montrent la difficulté à éliminer les carbonates, même après un traitement de deux heures à 920°C. Cette difficulté est également illustrée par les spectres infrarouges obtenus sur des fractures de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préparées à partir de la poudre brute et ayant subi un et deux cycles de frittage de 2 h. à 920°C sous oxygène (Fig. IV.12.), et dans lesquelles la présence d'ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ est toujours détectée.

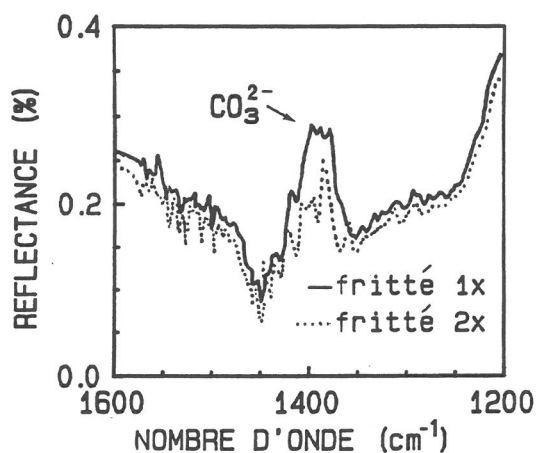


Figure IV.12. : Domaine de réflectance des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ de spectres infrarouges obtenus sur des fractures de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées 1 et 2 fois à 920°C.

IV.2.3. Influence des carbonates résiduels sur la densification de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été élaborées à partir de poudres contenant des quantités variables de carbonates. Les trois lots de poudre utilisés sont référencés A, B et C. Ils correspondent à une poudre Rhône-Poulenc décarbonatée 2 fois à 875°C sous O_2 pendant 5 h. (A), à une poudre Rhône-Poulenc stockée dans une enceinte hermétiquement fermée et donc faiblement carbonatée (B) et à une poudre Rhône-Poulenc exposée pendant 45 jours à l'air à température ambiante et contenant beaucoup de carbonates (C). La compacité, la teneur moyenne en oxygène ainsi que la densité de courant critique de transport à 77 K de ces barreaux frittés pendant 2 h. à 920°C sont reportées dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. :

Caractéristiques des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées à partir de poudres contenant différents taux de carbonates résiduels.

	Compacité	Teneur moyenne en oxygène $7 - \delta$	J_c à 77 K (A.cm^{-2})
Céramique A	0,80	6,93	250
Céramique B	0,88	6,71	375
Céramique C	0,69	6,69	0

Dans le cas d'une céramique frittée à partir du lot C, un cycle de frittage de 2 h. à 920°C conduit à une compacité et à une teneur moyenne en oxygène faibles ; la céramique alors obtenue présente un courant critique nul. Il semble donc que les carbonates n'aient pas été suffisamment éliminés au cours du frittage pour que ce matériau présente des caractéristiques analogues à celles de la céramique B. Les céramiques les plus denses sont obtenues à partir de poudre légèrement carbonatée (lot B) ; ce résultat suggère que le départ de CO_2 active la diffusion ou encore favorise la formation d'une phase liquide [IV.8.]. En revanche, les céramiques les plus riches en oxygène sont obtenues à partir de la poudre décarbonatée deux fois (lot A) ; ce résultat indique que les ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ présents à la surface des grains limitent la prise d'oxygène pendant le refroidissement. La plus faible valeur de J_c du matériau A est donc pour une part au moins liée à sa faible compacité qui réduit l'aire des connections intergranulaires. Ces résultats montrent la nécessité d'une étude exhaustive des phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément pendant la décomposition des carbonates et la densification du matériau, dans le domaine de température compris entre 875°C et 920°C .

IV.3. ETUDE DU RÔLE DES INTERFACES SOLIDE-GAZ AU SEIN DES CERAMIQUES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.3.1. Mise en évidence de l'existence d'une couche amorphe autour des pores

Une étude par microscopie électronique en transmission a montré la présence d'une couche de 5 à 20 nm d'épaisseur aux interfaces solide-pore, au sein de la plupart des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ étudiées (Fig. IV.14.). L'image en fond noir (A) réalisée en isolant une partie du diagramme de diffraction électronique ne contenant pas de spot diffracté révèle le caractère amorphe de cette couche.

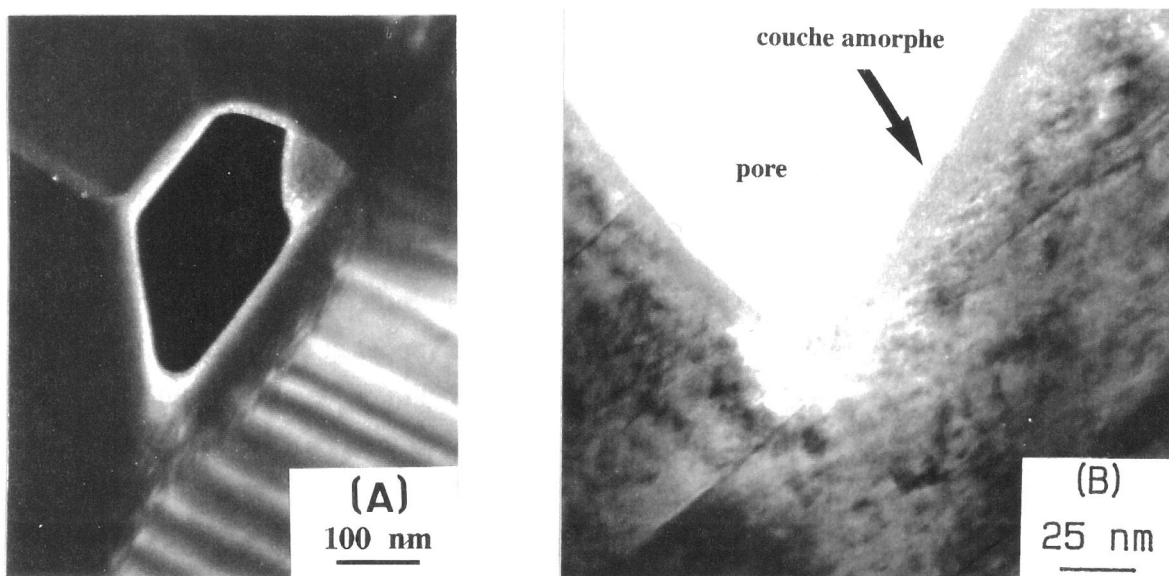


Figure IV.14. : Pores au sein de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées 2 h. à 920°C.

(A) - Image en fond noir.

(B) - Image en fond clair.

Les profils de concentration en carbone réalisés par spectroscopie Auger sur des fractures de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont de deux types (Fig. IV.15.). Lorsque l'analyse est réalisée sur une interface solide-solide, le carbone n'est détecté qu'en surface ; sa présence résulte alors sans doute d'une contamination pendant la préparation de l'échantillon. En revanche, lorsque le profil est réalisé sur la périphérie d'un grain préalablement en contact avec un pore, la couche contenant du carbone est épaisse (≈ 20 nm).

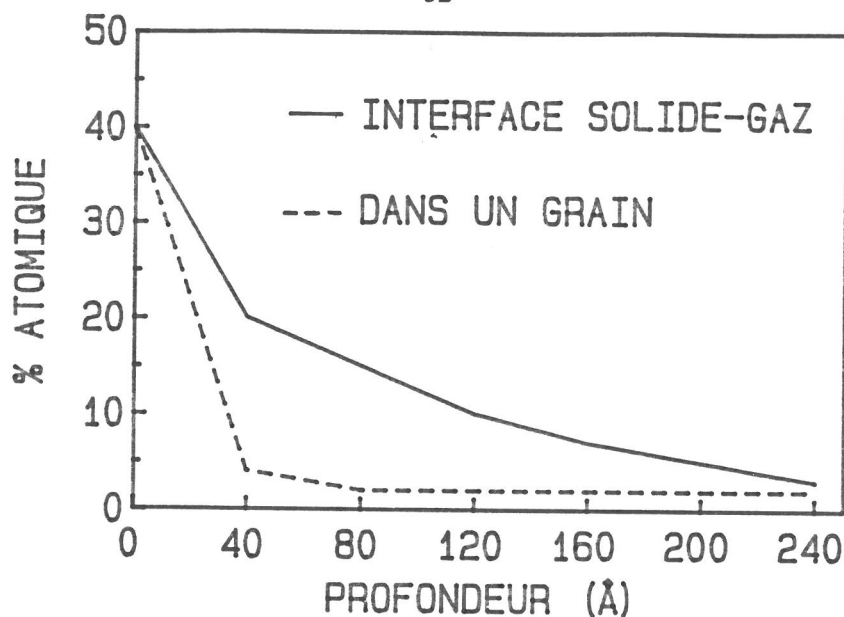


Figure IV.15. : Profils de concentration en carbone aux interfaces solide-solide et solide-pore d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittée 2 h. à 920°C (spectroscopie Auger).

La présence de carbone suggère que la formation de la couche amorphe est liée à la présence des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$, déjà mise en évidence par spectroscopie infrarouge au sein de ces mêmes céramiques (Fig. IV.12.). Les carbonates résiduels contribueraient donc à former au cours du frittage une fine couche amorphe à la périphérie des grains en contact avec l'atmosphère [IV.6.]. La présence d'un gradient continu sur le profil de concentration (Fig. IV.15.), montre que la teneur en carbone n'est pas constante au sein de cette couche ; ce résultat indique une composition complexe et variable contenant sans doute simultanément des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ et O^{2-} .

IV.3.2. Influence de la présence de la couche amorphe sur l'oxydation des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.3.2.a. Mise en évidence du rôle inhibiteur d'oxydation de la couche amorphe

Nous avons élaboré des céramiques contenant des quantités variables de $(\text{CO}_3)^{2-}$ afin d'étudier l'influence de la couche amorphe sur la prise d'oxygène de ces échantillons.

Pour ce faire, des barreaux ont été frittés deux fois à 920°C sous O_2 pendant 2 h., puis traités pendant 1 h. à 800°C dans un mélange Ar- CO_2 tel que $P_{\text{CO}_2} = 0$ atm., 0,02 atm. ou 0,05 atm. La pression partielle d'oxygène était d'environ 10^{-4} atm. Les échantillons ainsi préparés qui présentaient un spectre de diffraction des rayons X caractéristique de la phase quadratique ont ensuite été chauffés à 60°C.h^{-1} sous O_2 dans une thermobalance jusqu'à 920°C . Les variations de masse, résultant de l'oxydation de ces matériaux sont reportées, en fonction de la température à la figure IV.16., pour les trois compositions gazeuses envisagées.

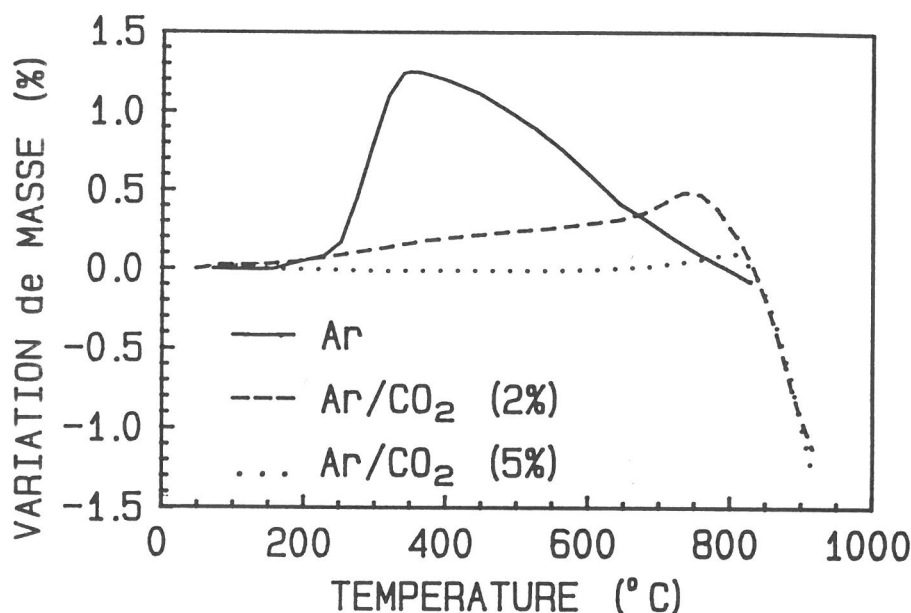


Figure IV.16. : Evolution sous O_2 de la masse de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ frittées à $920^\circ C$ puis traitées à $800^\circ C$ sous $Ar-CO_2$.

La prise d'oxygène de la céramique est d'autant plus faible que l'atmosphère de prétraitement est riche en CO_2 . Il semble donc que les carbonates soient susceptibles de contribuer à la formation d'une barrière de diffusion néfaste, au moins à basse température et qui pourrait correspondre à la couche amorphe observée aux interfaces solide-gaz.

IV.3.2.b. Cinétique d'oxydation de céramiques carbonatées

Cette étude a été menée en collaboration avec J.M. Heintz. Des barreaux de poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ de dimensions $2 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$ ont été frittés deux fois à $920^\circ C$ sous O_2 pendant 2 h. puis traités pendant 1 h. à $800^\circ C$ dans une atmosphère $0,98Ar-0,02CO_2$. Les échantillons ainsi préparés, qui présentaient un spectre de diffraction des rayons X caractéristique de la phase quadratique ont été chauffés jusqu'à $700^\circ C$ sous O_2 dans une thermobalance pendant 15 h. La masse ainsi obtenue et les valeurs de δ rapportées par Gallagher et al. [II.2.] ont été utilisées par la suite comme référence pour l'exploitation des résultats.

La température était ensuite abaissée en 30 min. à $650^\circ C$. Les variations de masse résultant de l'oxydation isotherme du matériau ont été enregistrées pendant 20 h. L'opération était ensuite reproduite tous les $50^\circ C$ jusqu'à $400^\circ C$. Les variations isothermes de masse relative observées sont du type de celles reportées à la figure IV.17.

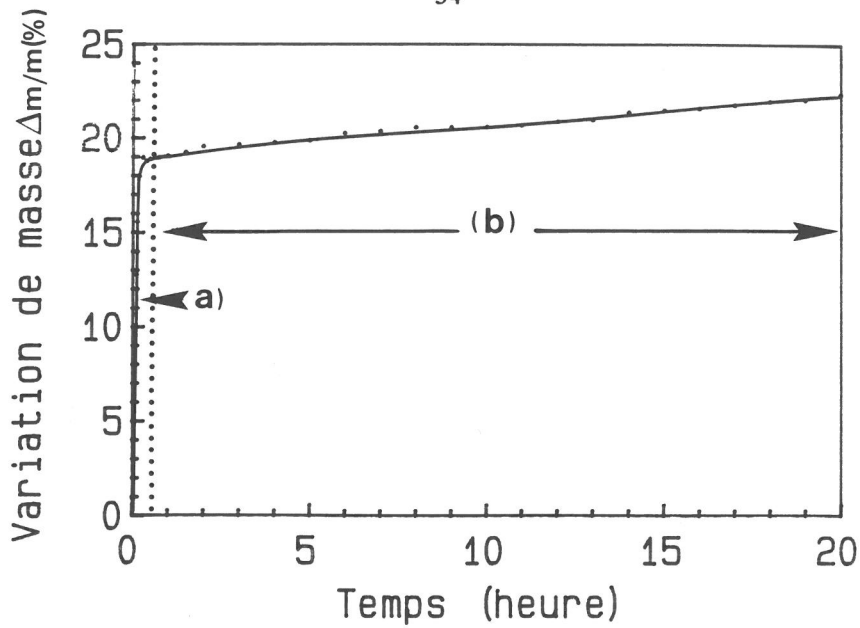


Figure IV.17. : Evolution, au cours d'une réoxydation à 500°C de la masse relative d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préalablement carbonatée.
(a) refroidissement de 550°C à 500°C - (b) palier à 500°C.

Dans le cas d'un matériau homogène, la variation en fonction du temps de la concentration C d'une espèce selon la direction x de diffusion est donnée par la 2ème loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

où \tilde{D} est le coefficient de diffusion chimique de l'espèce considérée dans le matériau. Des solutions mathématiques ont été proposées par Newman pour modéliser le séchage de solides poreux de forme particulière [IV.15.]. Appliquée à l'oxydation d'un échantillon de forme parallélépipédique de dimensions $2a \times 2b \times 2c$, la solution de Newman qui permet d'accéder au coefficient de diffusion chimique de l'oxygène à partir des variations isothermes de masse, observées en fonction du temps [IV.16.] s'écrit :

$$g(t) = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{\pi^2}{a^2} + \frac{\pi^2}{b^2} \right) \tilde{D} \cdot t \right] = \left(1 - \frac{\Delta m}{\Delta m_{\infty}} \right) \quad (I)$$

où Δm et Δm_{∞} sont les prises de masse expérimentale et théorique déterminées entre les températures $T+50$ et T .

Dans le cas d'un matériau inhomogène comme nos céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, le coefficient D ainsi obtenu est un coefficient de diffusion apparent dont la valeur est généralement très supérieure au coefficient de diffusion chimique \tilde{D} . Le paramétrage des courbes a été réalisé en utilisant les variations de masse observées pour des temps supérieurs à celui nécessaire à la stabilisation de la température, estimé à 30 min.

Pour toutes les températures considérées il existe un domaine de temps relativement long ($1\text{h.} \leq t \leq 20\text{h.}$) pour lequel l'évolution de $\ln(1 - \Delta m/\Delta m_\infty)$, linéaire en fonction du temps, suit une loi du type de celle décrite par la relation (I). La pente de la droite ainsi obtenue permet d'accéder au coefficient D caractéristique du phénomène qui contrôle l'oxydation pour des temps supérieurs à 1 h. La relation entre ce coefficient et le coefficient de diffusion chimique \tilde{D} est complexe à établir dans la mesure où une part très importante de la prise de poids se produit pendant la stabilisation de la température.

Le paramétrage des courbes expérimentales conduit aux résultats reportés au tableau IV.18.

Tableau IV.18. :

Influence de la température de recuit sur le coefficient D , sur l'écart relatif entre la prise de masse expérimentale et celle calculée par Gallagher entre la température T considérée et 700°C , et sur le rapport entre les prises de masse expérimentales observées pendant le refroidissement de 50°C (au bout de 30 min.) et le palier de 20 h.

$T_{\text{palier}} (^\circ\text{C})$	$10^9.D (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$\frac{ m(\infty)_{\text{exp}} - m(\infty)_{\text{calc.}} }{m(\infty)_{\text{calc.}}} \%$	$\frac{m(30)_{\text{exp}} - m(0)_{\text{exp}}}{m(\infty)_{\text{exp}} - m(0)_{\text{exp}}} \%$
650	2,96	26,37	93,5
600	2,83	30,31	90,6
550	2,65	31,82	88,5
500	2,34	32,15	84,0
450	1,95	32,36	81,0
400	1,38	32,41	80,0

L'examen de ce tableau montre un écart très important entre la prise de masse déterminée par Gallagher à l'équilibre thermodynamique et celle expérimentalement observée. Cet écart qui croît légèrement quand la température du palier baisse confirme la présence d'une barrière de diffusion de l'oxygène très efficace dans les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fortement carbonatées.

Cette étude conduit de plus à la constatation suivante : la cinétique d'échange de l'oxygène de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présente deux étapes distinctes. La première, très rapide, se produit pendant le refroidissement ; la prise de masse correspondante est souvent supérieure à 80% de la prise totale (Tableau IV.18.). La seconde étape, très lente, est caractérisée par un faible coefficient D (de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) très largement

inférieur au coefficient de diffusion chimique de l'oxygène qui est de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans le cas d'un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [IV.17.].

La compréhension des mécanismes à l'origine de ces deux contributions à l'oxydation permettrait sans doute de maîtriser la composition des échantillons de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.3.2.c. Influence de la barrière de diffusion sur la teneur en oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de carbonates résiduels contribue à former une fine couche amorphe à la périphérie des grains qui limite notablement l'aptitude du matériau à l'oxydation. Quand la température augmente, l'écart entre les gains de masse observé et calculé d'après les données thermodynamiques relatives à une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ diminue. La diffusion de l'oxygène à travers cette couche est donc favorisée et l'équilibre thermodynamique plus facilement atteint.

Au tableau IV.19., sont reportées les teneurs moyennes en oxygène relatives à des céramiques préparées à partir d'une poudre décarbonatée deux fois et recuites sous oxygène pendant 24 h. à différentes températures. Les valeurs de $7-\delta$ déterminées par dosage sont nettement inférieures aux valeurs obtenues à l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [II.2.].

Tableau IV. 19. :

Comparaison des teneurs moyennes en oxygène
(expérimentale et thermodynamique) de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Conditions de recuit	sans	350°C sous O_2	450°C sous O_2
7 - δ expérimental	6,74	6,81	6,72
7 - δ correspondant à l'équilibre	----	6,99	6,96

Ces valeurs sont aussi inférieures à la valeur $7 - \delta = 6,83$ qui est susceptible de conduire à des matériaux présentant des densités de courant critique optimisées. Ces résultats indiquent de plus que de très faibles quantités d'ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ suffisent à former une barrière de diffusion de l'oxygène rendant inefficace un prétraitement thermique de

décarbonatation ; le gaz carbonique formé peut en effet contaminer à chaque instant la surface de la céramique.

C'est pourquoi il nous a semblé préférable d'envisager un traitement post-frittage en appliquant une contrainte, susceptible de "forcer" les réactions d'oxydation, tels un choc thermique ou un champ électrique.

IV.4. TRAITEMENTS D'OXYDATION D'UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SOUS CONTRAINTE

IV.4.1. Etude de l'oxydation sous l'effet d'un choc thermique

L'influence d'un choc thermique sur l'oxydation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ peut être aisément montrée. Pour ce faire, deux séries d'échantillons A et B ont été frittés à 920°C puis refroidis lentement ($0,8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) sous un débit d'oxygène de 1 l.h^{-1} . Dans le cas de la série A, le refroidissement lent a été poursuivi jusqu'à température ambiante ; les échantillons de la série B ont été, quant à eux, trempés à partir de 450°C . Les teneurs moyennes en oxygène, $7 - \delta$, de ces échantillons sont reportées dans le tableau IV.20.

Tableau IV.20. :

Influence de la vitesse de refroidissement au dessous de 450°C sur la teneur moyenne en oxygène de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Série	A	B
Vitesse de refroidissement au dessous de 450°C	$0,8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (O_2)	Trempe (air)
$7 - \delta$	6,71	6,83

Les deux hypothèses suivantes peuvent être proposées pour expliquer ces résultats. La première tendrait à supposer qu'à 450°C la teneur moyenne en oxygène de la céramique était de 6,83 ; celle-ci diminuant au cours du refroidissement lent. Toutefois les nombreuses études réalisées par thermogravimétrie [III.3.] n'ont jamais révélé de perte d'oxygène au dessous de 450°C , pendant le refroidissement.

La seconde hypothèse consiste à considérer qu'à 450°C, la teneur moyenne en oxygène de la céramique serait voisine de 6,71 ; celle-ci augmentant au cours de la trempe. Cette dernière hypothèse suggère qu'il est possible de favoriser l'oxydation du matériau en le soumettant à un choc thermique.

Ce comportement, à priori surprenant, pourrait être lié à la formation de microfissures mises en évidence par Suasmoro et al. [IV.18.], entre 300 et 200°C au cours du refroidissement rapide d'échantillons présentant une microstructure analogue à celle de nos céramiques.

Sous l'effet du choc thermique, la couche constituant la barrière de diffusion pourrait se fissurer ; les microfissures ainsi formées constitueraient alors des chemins favorables à la prise d'oxygène.

Il est à noter que la teneur moyenne en oxygène des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ayant subi ce type de choc thermique est voisine de celle susceptible de conduire à des densités de courant critique optimales. Toutefois, ce traitement engendre des (micro)fissures dont l'effet sur le courant supraconducteur risque d'être très néfaste.

De cette étude, il ressort de plus que seules les interfaces et la périphérie des grains déterminent l'aptitude du matériau à l'oxydation ; la diffusion de l'oxygène au cœur de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ne constituant pas un facteur limitant comme le prouve le très fort gain d'oxygène observé pendant la trempe entre 450°C et la température ambiante.

IV.4.2. Etude de l'oxydation assistée par un courant électrique continu

IV.4.2.a. Présentation de la méthode et dispositif expérimental

Le procédé envisagé consiste à faire circuler dans la céramique un courant électrique constant ($0 \leq J_a \leq 50 \text{ mA.mm}^{-2}$) pendant un recuit sous oxygène à basse température ($T \leq 450^\circ\text{C}$). Les amenées de courant sont des fils de platine. Pour assurer un contact efficace entre ces fils et la céramique, un dépôt de laque d'argent (Dupont N°4929) est réalisé suivi d'un traitement thermique à 900°C. L'oxydation assistée par le courant électrique continu est ensuite mise en oeuvre en utilisant le cycle thermique représenté à la figure IV.21.

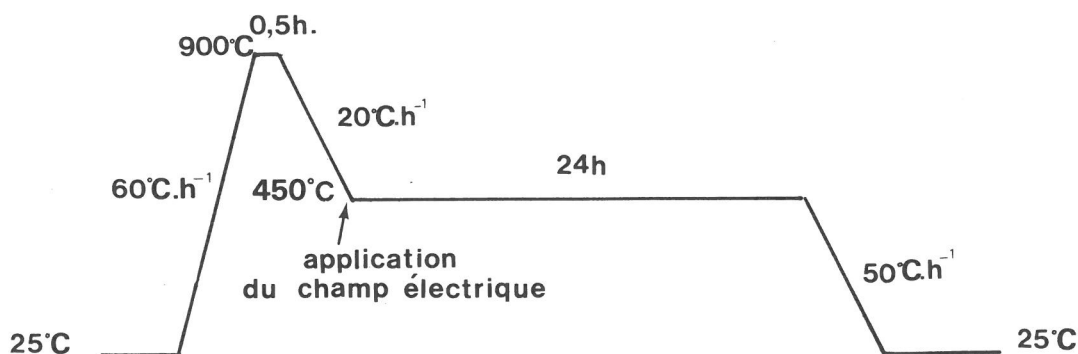


Figure IV.21. : Cycle thermique adopté lors du traitement d'oxydation assistée par un courant électrique.

IV.4.2.b. Mise en évidence de l'influence favorable de l'application d'un courant électrique sur la teneur en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Des traitements d'oxydation de 24 h. à 350°C et 450°C ont été réalisés en appliquant une densité de courant de 5 mA.mm⁻² et un débit d'oxygène de 1 l.h⁻¹ durant le palier et le refroidissement jusqu'à 25°C.

Les teneurs moyennes en oxygène, $7 - \delta$, des céramiques pour lesquelles le courant électrique a été appliqué, sont reportées au tableau IV.22.

Tableau IV.22. :

Influence de l'application d'un courant électrique pendant le cycle d'oxydation sur la teneur moyenne en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

	Palier d'oxydation	350°C	450°C
7- δ	sans courant électrique appliqué	6,71	6,74
7- δ	avec courant électrique appliqué ($J_a = 5 \text{ mA.mm}^{-2}$)	6,75	6,79

Ces résultats montrent l'influence favorable du passage d'un faible courant électrique pendant le recuit sous oxygène sur l'oxydation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

L'évolution avec la température de la susceptibilité alternative en champ magnétique faible, reportée à la figure IV.23., d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuite pendant 24 h. à 450°C sous un débit d'oxygène de 1 l.h^{-1} en présence d'une densité de courant de 5 mA.mm^{-2} , corrobore cet effet favorable. La transition supraconductrice est plus étroite et la dépendance en champ magnétique apparaît réduite.

Des mesures de densités de courant critique réalisées à 77 K par une méthode directe ont été effectuées en collaboration avec D. Bourgault du CRTBT de Grenoble. Elles ont montré que le passage d'un courant électrique pendant le traitement d'oxydation permettait d'accroître J_C à 77 K d'environ 20 %.

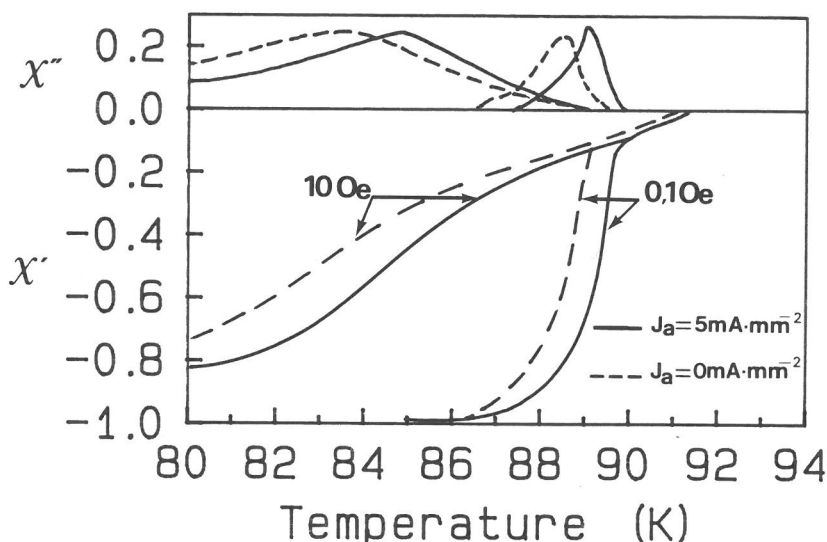


Figure IV.23. : Influence de l'application d'un courant électrique pendant le recuit à 450°C sous oxygène sur l'évolution thermique de la susceptibilité alternative d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.4.2.c. Influence des conditions d'application du courant électrique sur la teneur en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

* Influence de la densité de courant appliquée, J_a .

Des traitements d'oxydation assistée par un courant électrique ont été ensuite réalisés à 450°C en appliquant pendant toute la durée du palier (24 h.) et pendant le refroidissement jusqu'à 25°C , des densités de courant, J_a , constantes et comprises entre 2,5 et 50 mA.mm^{-2} (débit d'oxygène de 1 l.h^{-1}).

Les teneurs moyennes, $7 - \delta$, en oxygène des échantillons ainsi traités sont reportées dans le tableau IV.24.

Tableau IV.24. :

Influence de la densité de courant appliquée, J_a , sur la teneur moyenne $7 - \delta$ en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuite à 450°C .

J_a (mA.mm ⁻²)	0	2,5	5	12,5	25	50
$7 - \delta$	6,74	6,81	6,79	6,79	6,77	6,74

Ces données confirment le fait que l'application d'une faible densité de courant électrique (quelques mA.mm⁻²) favorise l'oxydation du matériau. Il faut également noter que la teneur moyenne en oxygène du matériau traité diminue lorsque J_a augmente.

*** Influence de la durée d'application du courant électrique pendant le palier d'oxydation**

Des échantillons ont été traités pendant 24 h. à 450°C puis refroidis lentement ($0,8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) jusqu'à 25°C . Une densité de courant électrique continu de 5 mA.mm⁻² a été appliquée pendant des temps variables ($0 \leq t \leq 24\text{h.}$) uniquement durant le palier d'oxydation à 450°C . Les teneurs moyennes en oxygène de ces échantillons déterminées après le refroidissement lent (sans courant électrique), sont reportées au tableau IV.25. pour diverses valeurs de t .

Tableau IV.25. :

Influence de la durée d'application d'un courant continu (5 mA.mm⁻²) pendant le palier d'oxydation (durée 24 h.) à 450°C sur la teneur moyenne en oxygène de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

t (h)	0	12	24
$7 - \delta$	6,74	6,78	6,89

Il apparaît que l'effet du courant est d'autant plus favorable que sa durée d'application à 450°C est longue. La valeur 6,89 obtenue pour 24 h. de traitement sous courant électrique est nettement supérieure à la valeur 6,79 obtenue pour 24 h. de traitement suivi d'un refroidissement sous courant électrique (Tableau IV.24.). Ce résultat suggère que le passage d'un faible courant électrique conduit à une perte d'oxygène au cours du refroidissement jusqu'à température ambiante.

*** Influence de l'application du courant électrique à température ambiante**

Des échantillons ont été traités pendant 24 h. sans appliquer de courant électrique à 450°C en utilisant le cycle thermique représenté à la figure IV.21., puis refroidis lentement jusqu'à 25°C. Une densité de courant électrique continu de 5 mA.mm⁻² a été ensuite appliquée pendant 24 h. à température ambiante.

La teneur moyenne en oxygène de ces céramiques est comparée, dans le tableau IV.26., à celle d'échantillons recuits à 450°C pendant 24 h. et refroidis lentement jusqu'à 25°C, mais sans application de courant électrique.

Tableau IV.26. :

Influence de l'application d'un courant électrique à température ambiante sur la teneur moyenne en oxygène d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

Condition du traitement à 25°C	Sans courant électrique appliqué ($J_a = 0 \text{ mA.mm}^{-2}$)	Avec courant électrique appliqué ($J_a = 5 \text{ mA.mm}^{-2}$)
7 - δ	6,74	6,68

Ces résultats suggèrent que le passage d'un faible courant électrique conduit à une perte d'oxygène à température ambiante. L'évolution avec la température de la susceptibilité alternative en champ magnétique faible, reportée à la figure IV.27., d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ} traitée à 25°C pendant 24 h. en présence d'une densité de courant électrique de 5 mA.mm⁻² corrobore cet effet réducteur. La transition supraconductrice est moins étroite et la dépendance en champ magnétique apparaît accrue.

Ces résultats suggèrent par là même l'existence au-dessus de 300°C d'un mécanisme différent qui serait responsable de l'oxydation du matériau (Tableau IV.22.).

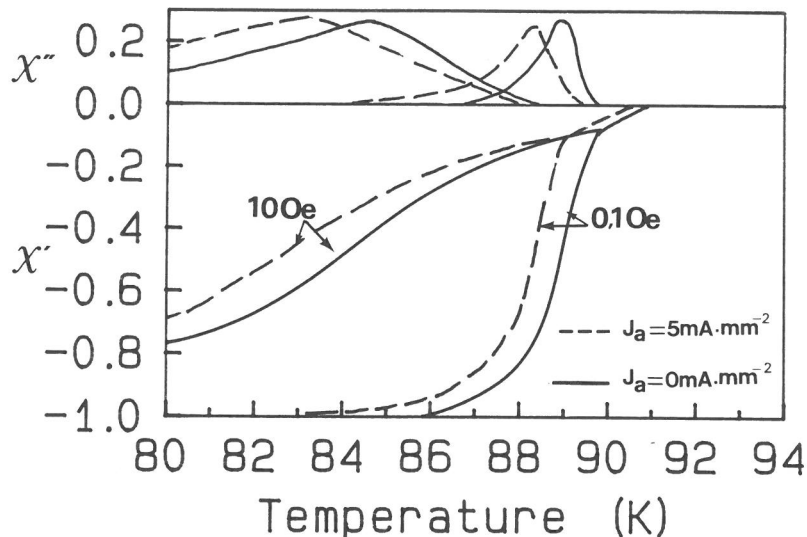


Figure IV.27. : Influence de l'application d'un courant électrique à température ambiante sur l'évolution thermique de la susceptibilité alternative d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

IV.4.2.d. Discussion

L'étude des différents traitements d'oxydation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ assistée ou non par une contrainte suggère les considérations suivantes :

- (i) L'aptitude à l'oxydation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle est toutefois essentiellement contrôlée par la cinétique ; la couche amorphe contenant des carbonates et présente aux interfaces solide-pore au sein de la céramique, constitue en effet une barrière de diffusion de l'oxygène.
- (ii) L'influence favorable d'un choc thermique sur l'oxydation du matériau montre que la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des grains n'est pas un facteur limitant du moins au dessus de 300°C .
- (iii) L'effet direct du courant électrique conduit à un départ d'oxygène, comme le montre la réduction d'une céramique traitée à température ambiante en présence d'un courant électrique. L'influence favorable du courant électrique sur l'oxydation, mise en évidence à 350 et 450°C suggère l'existence d'un effet secondaire, qui devient prédominant au-dessus de 300°C ; celui-ci est lié sans doute à une modification importante de la barrière de diffusion.

Ces considérations nous conduisent à proposer deux hypothèses pour expliquer la nature de l'effet oxydant du courant électrique :

- la première consiste à envisager la diffusion de l'oxygène assistée par un courant électrique soit via les joints de grains (par une diffusion concertée des électrons et des ions O^{2-}), soit via la couche amorphe de carbonates en diminuant l'énergie de la barrière de diffusion.
- la seconde hypothèse consiste à supposer que le courant électrique favorise l'oxydation du matériau aux interfaces solide-pore, en décomposant progressivement la couche amorphe de carbonates.

L'évolution de la teneur en oxygène d'une céramique avec la durée du traitement d'oxydation assistée par un courant électrique (Tableau IV.25.) indique que le gain d'oxygène est d'autant plus grand que le courant électrique est appliqué plus longtemps.

L'évolution avec la température de la susceptibilité alternative en champ magnétique faible d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contenant beaucoup de carbonates et traitée à 450°C pendant 24 h. sous oxygène en présence d'un courant électrique ($J_a = 5 \text{ mA}\cdot\text{mm}^{-2}$) est reportée à la figure IV.28. ; le traitement serait donc d'autant plus efficace que sa durée est longue, et d'autant plus spectaculaire que la couche amorphe de carbonates est épaisse. Ces résultats nous conduisent à retenir l'hypothèse selon laquelle le courant électrique nettoierait les interfaces solide-pore. Toutefois, cette hypothèse devra être vérifiée dans l'avenir en caractérisant ces interfaces (XPS, Auger, I.R., microscopie électronique en transmission).

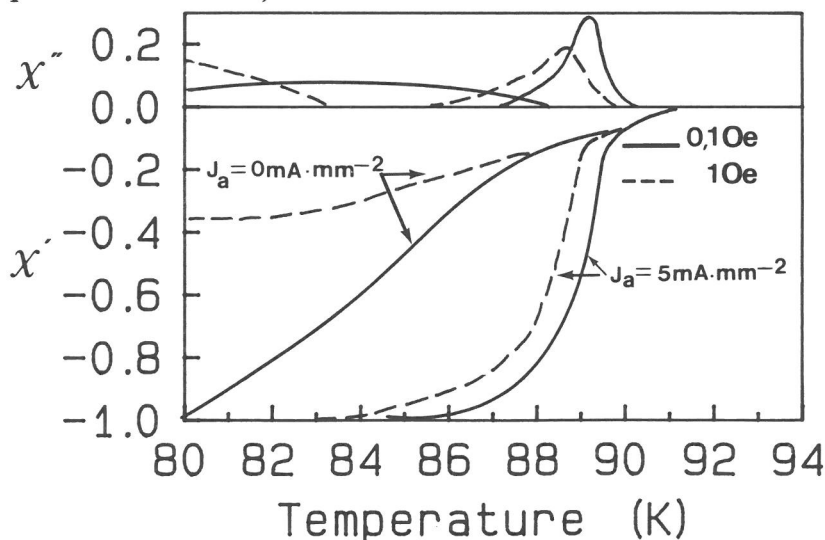


Figure IV.28. : Influence de l'application d'un courant électrique ($J_a = 5 \text{ mA}\cdot\text{mm}^{-2}$) sur l'évolution avec la température de la susceptibilité alternative d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contenant beaucoup de carbonates.

IV.5. TRAITEMENT DE FLUORATION PAR VOIE GAZEUSE

Comme nous l'avons déjà souligné (paragraphe IV.1.2.), la dégradation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est essentiellement due à l'interaction du matériau avec l'atmosphère. La formation d'une couche en surface des grains limitant la réaction de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec H_2O et CO_2 , paraissait un excellent moyen de retarder l'évolution au cours du temps de nos céramiques. Des résultats obtenus sur poudre avaient montré qu'un traitement de fluoration par voie gazeuse pouvait s'avérer très prometteur [IV.19.].

IV.5.1. Conditions de fluoration

De par sa forte électronégativité (4 dans l'échelle de Pauling), le fluor a la possibilité de réagir avec les oxydes pour former des fluorures. En effet, ceux-ci possèdent des variations d'énergie de Gibbs de formation inférieures à celles des oxydes correspondants. Quelques exemples sont reportés dans le tableau IV.29.

Tableau IV.29. :

ΔG_f° (298 K) par mole de cation de quelques oxydes et fluorures [IV.20.].

Oxyde	ΔG_f° (298 K) (Kcal.mole ⁻¹)	Fluorure	ΔG_f° (298 K) (Kcal.mol ⁻¹)
BaO	- 126,3	BaF ₂	- 274,5
CuO	- 35,5	CuF ₂	- 117,6
Y ₂ O ₃	- 216,7	YF ₃	- 353,8

Parmi les divers agents fluorants envisageables, le fluor gazeux tient une place particulière du fait de sa faible enthalpie de dissociation ($\Delta H^\circ_{\text{dissF}_2}$ (298K) est égal à 37 Kcal.mole⁻¹) qui permet d'effectuer des réactions solide-gaz à des températures relativement basses (< 300°C).

Les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ élaborées à partir du lot de poudre SU87 ont été obtenues par le procédé de frittage décrit au paragraphe IV.2.1.b.

Le traitement de fluoration des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été réalisé en collaboration avec L. Lozano selon une méthode mise au point au laboratoire [IV.21.] : celle-ci consiste à traiter le matériau dans une atmosphère de fluor pur ($P_{\text{F}_2} \approx 1,3$ atm.), pendant 20 h., au sein d'un réacteur de nickel.

Il est à noter que le traitement sous fluor est effectué à basse température ($20 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$), afin de limiter la décomposition partielle de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dont les conséquences sont toujours néfastes sur les propriétés supraconductrices du matériau [IV.19.]. Dans les conditions de fluoration utilisées, la prise de masse était inférieure à 1 %.

IV.5.2. Influence du traitement de fluoration sur les propriétés des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.5.2.a. Influence sur les propriétés supraconductrices

L'évolution avec la température de la résistivité électrique d'une céramique traitée à 100°C dans une atmosphère de fluor est présentée à la figure IV.30. La largeur de transition, ΔT_c , et la résistivité à 300K ont sensiblement diminué après le traitement de fluoration (tableau IV.31.). Toutefois, l'augmentation de la température critique obtenue par résistivité est faible et ne peut donc pas être considérée comme significative.

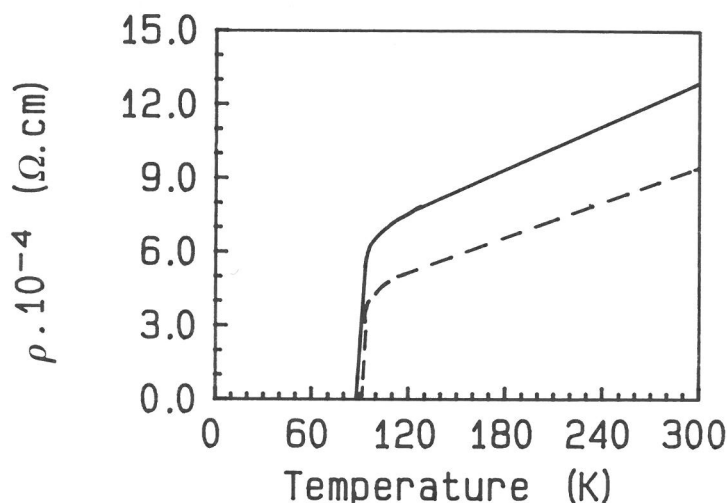


Figure IV.30. : Variation thermique de la résistivité électrique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avant (—) et après (- - - - -) le traitement de fluoration ($T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$).

Tableau IV.31. :

Influence d'un traitement de fluoration ($T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$) sur diverses caractéristiques supraconductrices d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

	Avant traitement F_2	Après traitement F_2
ΔT_c (K)	3,6	2,6
ρ_0 à 300K ($\Omega.\text{cm}$)	13.10^{-4}	9.10^{-4}
T_c (K)	90,8	91,0

La figure IV.32. présente l'influence du traitement de fluoration ($T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$) sur l'évolution avec la température de la susceptibilité alternative en champ magnétique faible. La transition supraconductrice est plus étroite et la dépendance en champ magnétique apparaît réduite.

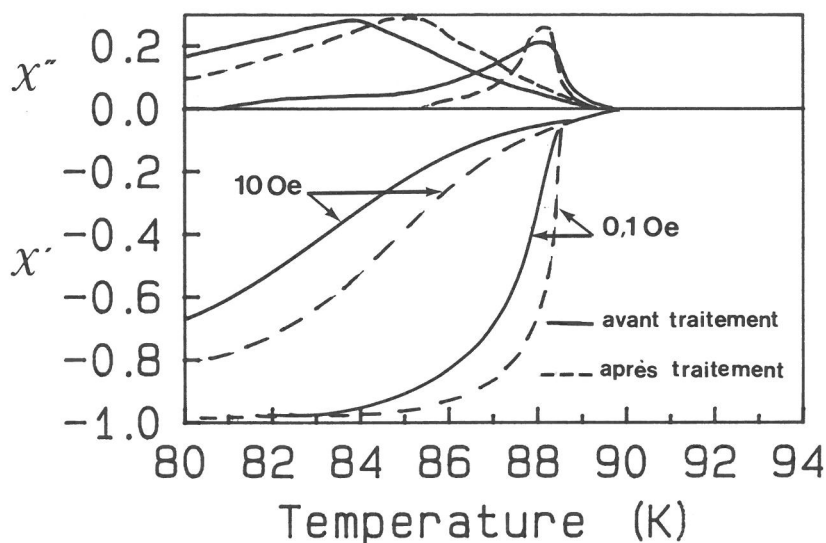


Figure IV.32. : Influence d'un traitement de fluoration ($T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$) sur l'évolution thermique de la susceptibilité alternative d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

L'influence de la température sur la densité de courant critique $J_{c(a.c.)}$, évaluée à partir du modèle de Bean (Annexe IV) est reportée à la figure IV.33. pour des échantillons ayant subi différents traitements. La fluoration conduit, dans le domaine de température proche de T_c , à une augmentation notable de $J_{c(a.c.)}$ et qui est sensiblement la même, quelle que soit la température de traitement pour $20 \leq T_{F_2} \leq 100^\circ\text{C}$ (Fig. IV.33. - courbes b et c).

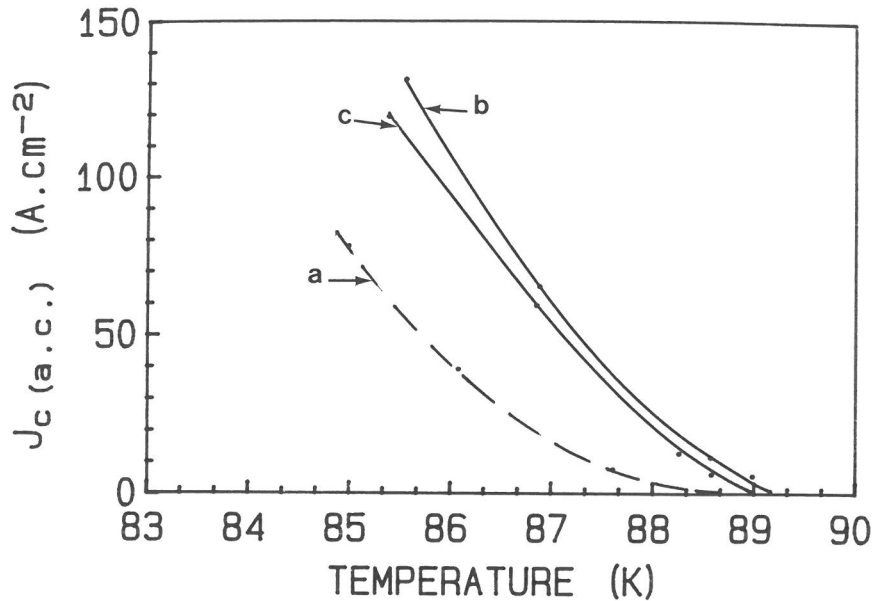


Figure IV.33. : Evolution thermique de $J_c(a.c.)$ de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
 (a) non traitée, (b) traitée sous F_2 à $100^\circ C$ et (c) traitée sous F_2 à $20^\circ C$.

Des mesures de densité de courant critique réalisées à 77 K par la méthode pulsée ont confirmé l'influence favorable du traitement de fluoration par voie gazeuse d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; celui-ci permet d'accroître J_c (à 77 K) de 375 à 420 $A.cm^{-2}$.

IV.5.2.b. Stabilité des céramiques traitées dans une atmosphère de fluor vis-à-vis des agents atmosphériques H_2O et CO_2

Les travaux de Lepine et al. [IV.19.] ont montré que le traitement de fluoration d'une poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ conduit, à la périphérie des grains, à la formation d'une couche amorphe riche en fluor. Il a été montré que cette couche thermiquement stable jusqu'à $350^\circ C$, assurait la stabilité chimique de la poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ vis-à-vis de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphériques.

Nous avons donc appliqué cette méthode à un matériau fritté. La figure IV.34. représente l'évolution avec le temps de $J_c(a.c.)$ d'échantillons ayant subi différents traitements.

Lorsqu'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ frittée à $920^\circ C$ (courbe a) a été exposée pendant 3 mois au contact de l'atmosphère (courbe b), une diminution considérable de $J_c(a.c.)$ est observée dans le domaine de température proche de T_c .

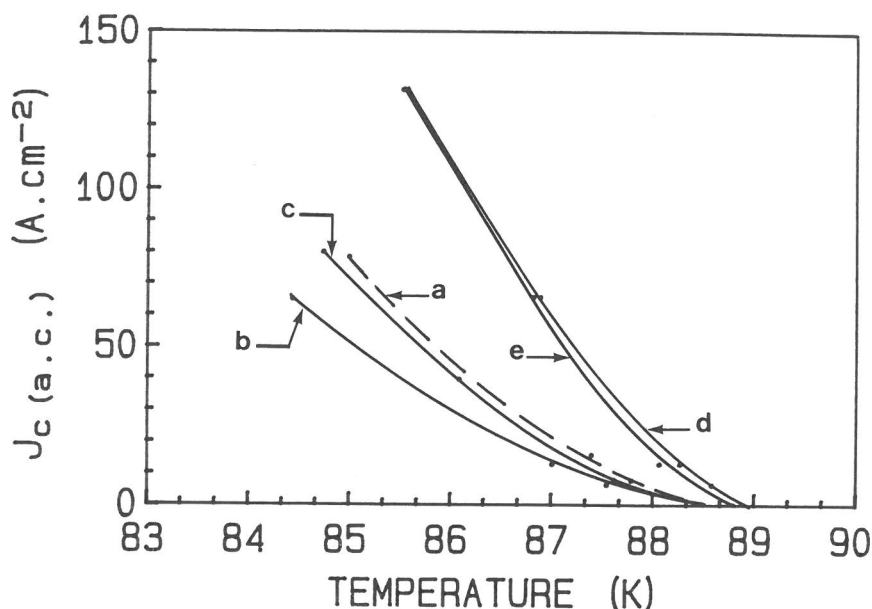


Figure IV.34. : Evolution thermique de $J_{c(a.c.)}$ de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ frittées à 920°C (a) et ayant subi différents traitements :

- (b) \equiv a + vieillissement de 3 mois à l'air ;
- (c) \equiv b + F_2 100°C ;
- (d) \equiv a + F_2 100°C (id. Figure IV.33.) ;
- (e) \equiv d + vieillissement de 6 mois à l'air.

La dégradation chimique du matériau non traité, qui se produit au cours du vieillissement à partir de la couche de pollution de surface contenant des espèces carbonatées, affecte notablement l'évolution thermique de $J_{c(a.c.)}$ (courbe b). Un traitement de fluoration à 100°C de l'échantillon dégradé améliore la densité de courant critique (courbe c), sans toutefois permettre de retrouver les valeurs initiales (courbe a).

La comparaison des courbes b et c confirme l'influence favorable de ce traitement sur l'évolution thermique de $J_{c(a.c.)}$ déjà signalée au paragraphe précédent. Après 6 mois de contact à l'air à température ambiante, l'évolution thermique de $J_{c(a.c.)}$ de la céramique préalablement fluorée (courbes d et e) n'est que très faiblement affectée.

Le traitement de fluoration par voie gazeuse permet donc une protection efficace des céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ vis-à-vis des agents atmosphériques.

IV.5.3. Origine de l'augmentation du courant critique des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ observée après traitement sous fluor gazeux

IV.5.3.a. Evolution thermique de la susceptibilité sous champ magnétique constant

La variation avec la température de la susceptibilité sous champ magnétique constant d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préalablement traitée dans une atmosphère de fluor à 100°C est reportée à la figure IV.35.

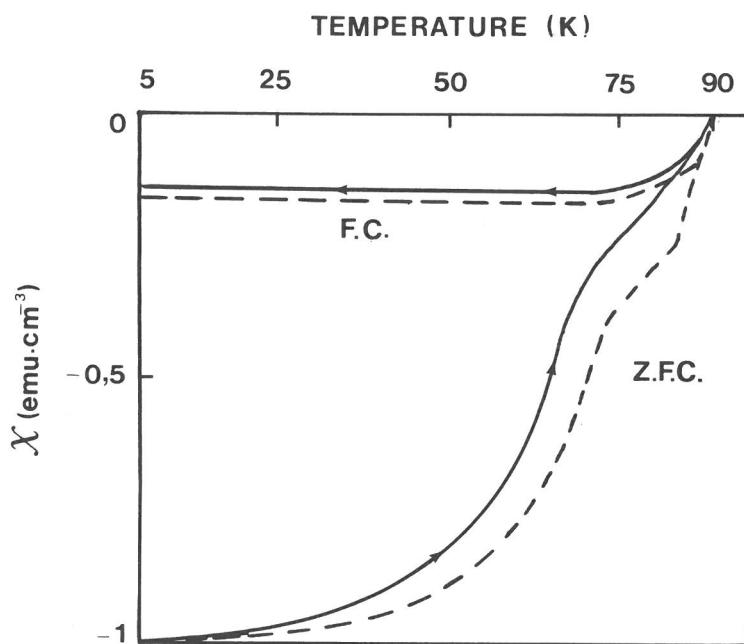


Figure IV.35. : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ($H = 100$ Oe) d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avant fluoration (—) et après fluoration (-----).

Malgré la persistance d'un accident aux environs de 70 K, la courbe relative au matériau fluoré présente une transition à haute température plus étroite que celle de la céramique non traitée. Ce comportement pourrait s'expliquer en considérant d'une part que la teneur en oxygène des domaines de l'échantillon relativement bien oxydée, s'homogénéise au cours du traitement de fluoration, et d'autre part que le fluor nettoie les joints de grains en décomposant les carbonates et les impuretés [IV.22.]. Ces phénomènes seraient à l'origine de la diminution de la dépendance en champ magnétique de la susceptibilité alternative (Fig. IV.32.), ainsi que de l'amélioration de la densité de courant critique J_C déjà mentionnée.

IV.5.3.b. Etude de la répartition du fluor dans la céramique

Des analyses chimiques de la surface polie d'une fracture de céramique fluorée ont été effectuées à l'aide d'une microsonde électronique. Compte tenu du faible volume analysé en chaque point ($\approx 1 \mu\text{m}^3$), l'échantillon devait être constitué de grains de taille supérieure environ à $5 \mu\text{m}$ de diamètre. Ce type de matériau a été obtenu par frittage à 920°C pendant 15 h., suivi d'un traitement de fluoration identique à celui décrit au paragraphe IV.5.1. Le profil de concentration en fluor représenté à la figure IV.36. a été obtenu en effectuant 50 analyses successives en des points espacés de $1 \mu\text{m}$. La répartition du fluor au sein de la céramique n'apparaît pas homogène ; le pourcentage atomique de fluor varie en effet de manière aléatoire. Une cartographie des différents éléments permet de visualiser la localisation du fluor (Fig. IV.37.).

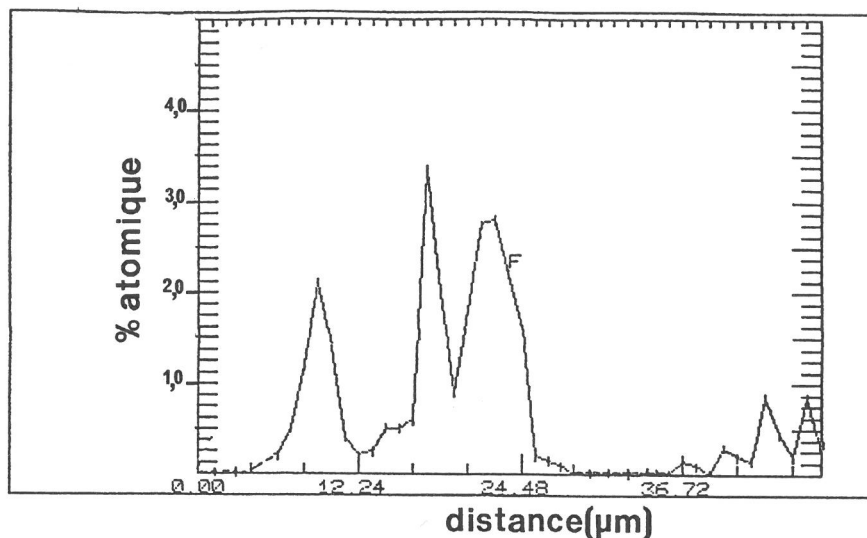


Figure IV.36. : Profil de concentration en fluor au coeur d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluorée ($T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$).

Cette cartographie montre que le fluor est principalement localisé aux interfaces solide-pore. Bien que la présence du fluor n'ait pas été détectée au coeur du grain, il ne peut être exclu qu'une quantité de fluor inférieure au seuil de détection de la microsonde électronique (100 ppm) y soit présente.

Ce résultat et l'existence déjà signalée d'une couche amorphe riche en fluor nous ont conduit à tenter de déterminer la nature de l'interaction chimique entre le fluor et la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour ce faire, une étude par spectrométrie des photoélectrons (XPS) a été réalisée en collaboration avec l'équipe des plasmas froids de l'Institut des Matériaux de Nantes.

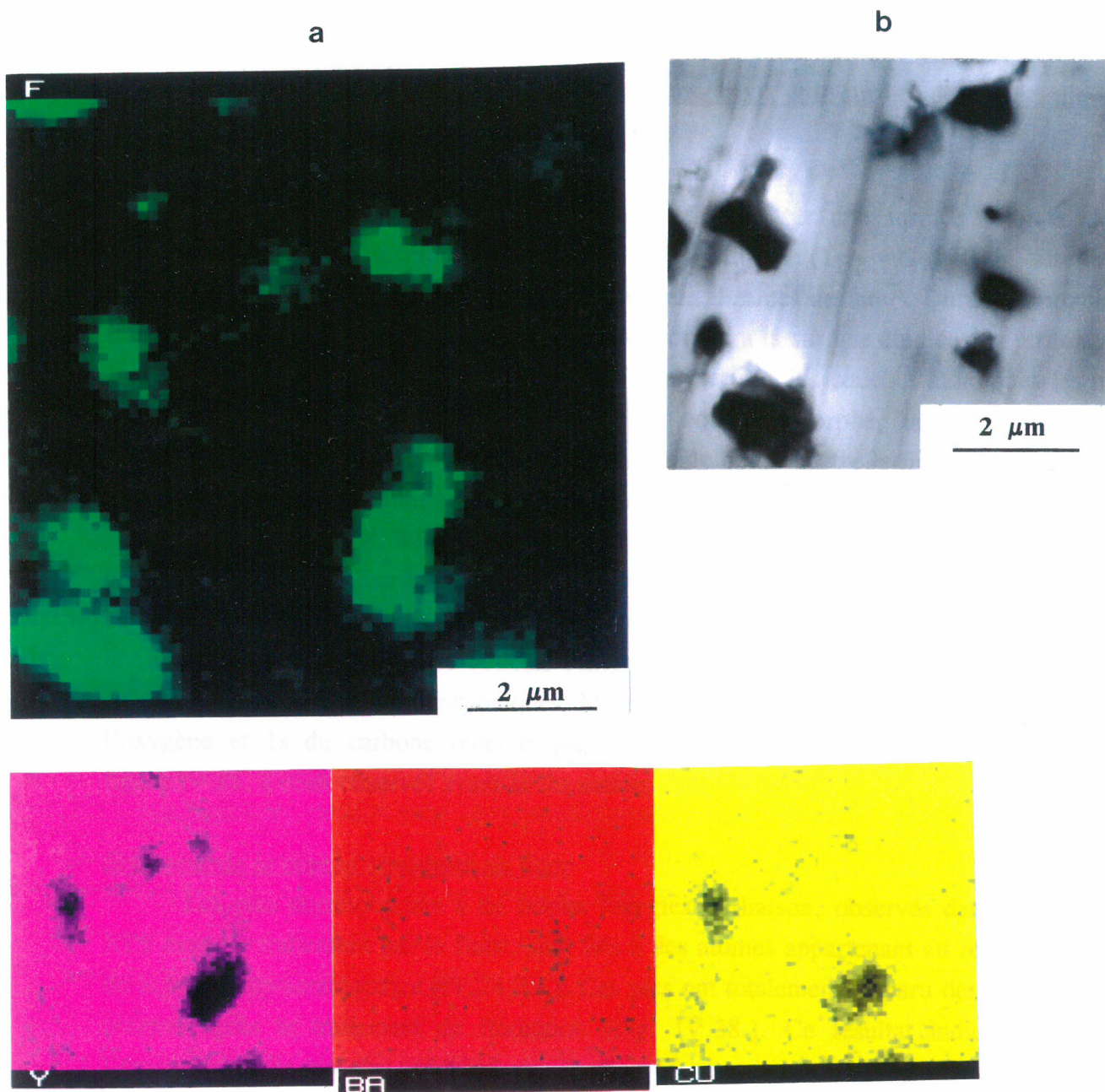


Figure IV.37. :

(a) Cartographie de la répartition des éléments Y, Ba, Cu et F au coeur d'une céramique fluorée ($T_{F2} = 100^{\circ}\text{C}$) obtenue à partir des rayons X émis.

(b) Image d'électrons secondaires de la zone analysée.

IV.5.3.c. Etude de l'interaction entre le fluor gazeux et la surface d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Deux types d'analyses par XPS ont été réalisées sur une surface obtenue après abrasion mécanique de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluorée ($T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$). L'aire de la surface analysée était toujours de l'ordre de quelques dizaines de mm^2 . Durant la première série d'analyse (type A) le faisceau incident était normal à la surface étudiée ; la profondeur analysée était alors d'environ 80 Å. Afin de n'analyser que les couches atomiques les plus superficielles et d'évaluer l'homogénéité de la couche amorphe, une deuxième série d'analyse (type B) a été effectuée en utilisant un angle de 60° entre le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon; la profondeur analysée n'était alors que de 40 Å.

Les spectres XPS, à l'exception de celui du cuivre, ont subi un traitement numérique permettant de déconvoluer les pics trop voisins. Nous n'avons pas traité les spectres relatifs au cuivre, car au cours de l'analyse XPS en ultravide, la surface de l'échantillon peut subir une réduction partielle qui rend délicate l'interprétation du spectre du cuivre [IV.23.]. Les spectres XPS des niveaux électroniques 3d de l'yttrium, $3d_{5/2}$ et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone obtenus par les analyses de type A sont comparés à la figure IV.38. à ceux observés avant la fluoration.

Epaisseur de la couche contenant du fluor

Les pics correspondant à de faibles énergies de liaison, observés dans les spectres XPS avant le traitement par le fluor, sont liés à des atomes appartenant au réseau cristallin de la phase supraconductrice [IV.24,25.]. Ces pics ont totalement disparu des spectres XPS obtenus après le traitement de fluoration (Fig. IV.38.). Ce résultat indique donc que l'épaisseur de la couche modifiée par le fluor est supérieure à la profondeur analysée (environ 80 Å).

Un profil de concentration en fluor obtenu par spectroscopie Auger sur un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluoré dans les mêmes conditions a révélé que l'épaisseur de la couche contenant du fluor à la surface des grains de la céramique est de l'ordre de 300 Å.

Ce résultat suggère que le traitement de fluoration pourrait ne pas décomposer seulement la couche de pollution (paragraphe IV.3.1.) dont l'épaisseur a été estimée comme étant comprise entre 50 et 200 Å, mais réagir également avec la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Nature des liaisons

La déconvolution des spectres XPS des niveaux 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum et 1s de l'oxygène obtenus au cours d'analyse de type A (Fig. IV.38.) montre que le traitement de fluoration par voie gazeuse entraîne la disparition des pics relatifs aux liaisons Y-OH et Ba-CO₃ (Fig. IV.38.b.) et l'apparition concomitante de pics à plus forte énergie caractéristiques de liaisons plus ioniques telles que métal-fluor.

Par ailleurs, les spectres relatifs à l'yttrium et au baryum peuvent tous se déconvoluer, après le traitement par le fluor, en deux pics correspondant à des liaisons de faible et de forte énergies.

- Origine des pics observés à faible énergie.

Les énergies des pics correspondant aux liaisons de faible énergie sont respectivement de 158,9 eV (Y3d), 780,2 eV (Ba3d) et 90,0 eV (Ba4d). Elles sont identiques à celles des liaisons rencontrées dans les composés binaires YF₃ [IV.26.] et BaF₂ [IV.26]. Le spectre XPS du fluor 1s confirme l'existence de ce type de liaison caractérisée par le pic observé à 684,7 eV sur la figure IV.40.

- Origine des pics observés à forte énergie.

Les énergies de ces pics sont respectivement de 162,0 eV (Y3d), 783,5 eV (Ba3d_{5/2}) et 92,2 eV (Ba4d). Les liaisons métal-fluor correspondantes sont donc plus ioniques que celles existant dans les composés binaires de type BaF₂ ou YF₃. L'hypothèse suivante peut être proposée pour expliquer la nature de ces liaisons : elle consiste à considérer l'existence de liaisons analogues à celles susceptibles d'exister dans les composés ternaires de type M_xCu_y^{III}F_z (M = Ba, Y). Le caractère covalent de la liaison concurrente cuivre (+III)-fluor aurait pour effet de renforcer l'ionicté de la liaison métal-fluor au sein de ces composés et par voie de conséquence d'accroître l'énergie de liaison des niveaux de coeur de l'atome M (M = Ba, Y).

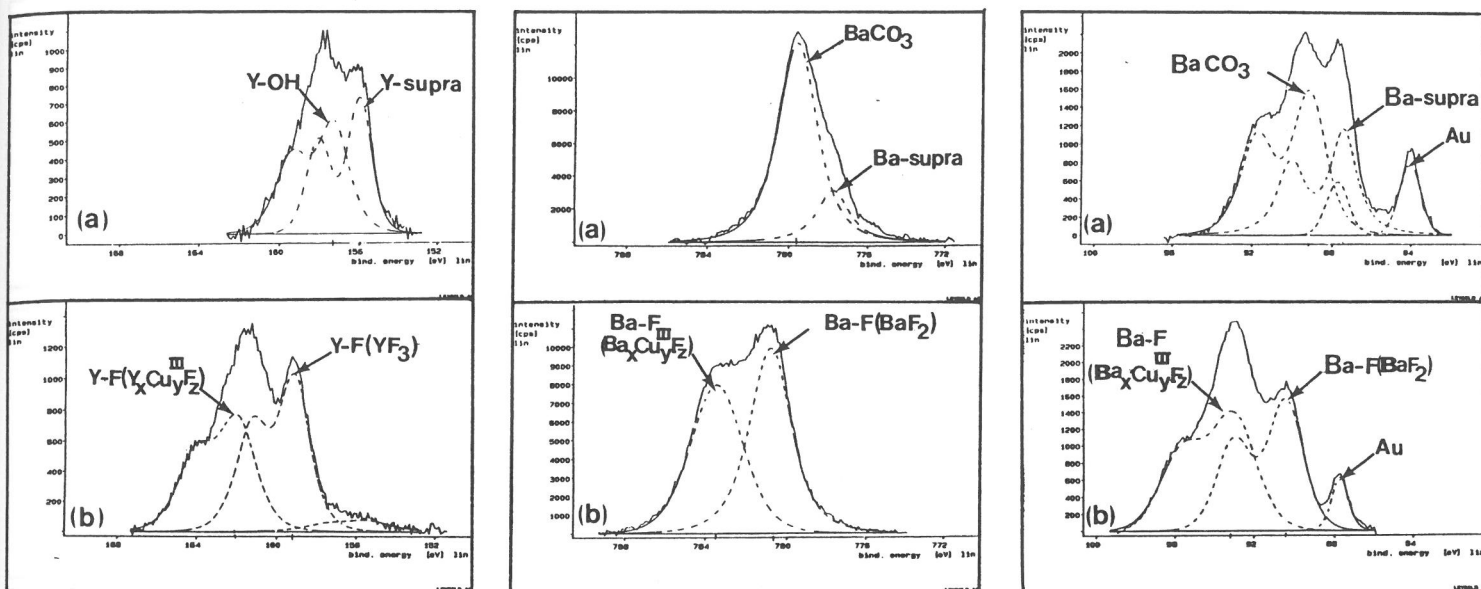
De la comparaison entre les spectres XPS résultant des analyses de type A et B (Fig. IV.39.), il ressort que l'intensité relative du pic correspondant aux liaisons de forte énergie est d'autant plus faible que la profondeur analysée est importante ; celle du pic correspondant aux liaisons de faible énergie (composés binaires de type BaF₂ ou YF₃) restant constante. Ce résultat suggère que les espèces Cuivre (+III) seraient surtout présentes dans les premières couches atomiques à la surface des grains de la céramique.

Le spectre XPS de l'oxygène 1s obtenu au cours de l'analyse de type B présente de manière similaire deux pics correspondant à de faible (529,0 eV) et à de forte (531,4 eV) énergies, caractéristiques respectivement des oxydes simples de type BaO, Y₂O₃ [IV.26.] et d'oxyfluorures de type YOF.

Y3d

Ba3d_{5/2}

Ba4d



O1s

C1s

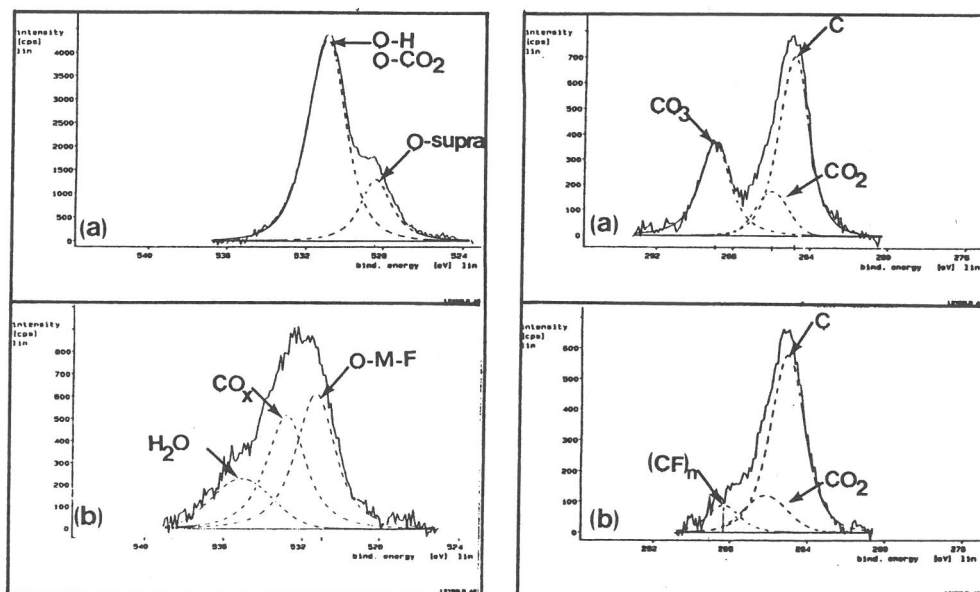
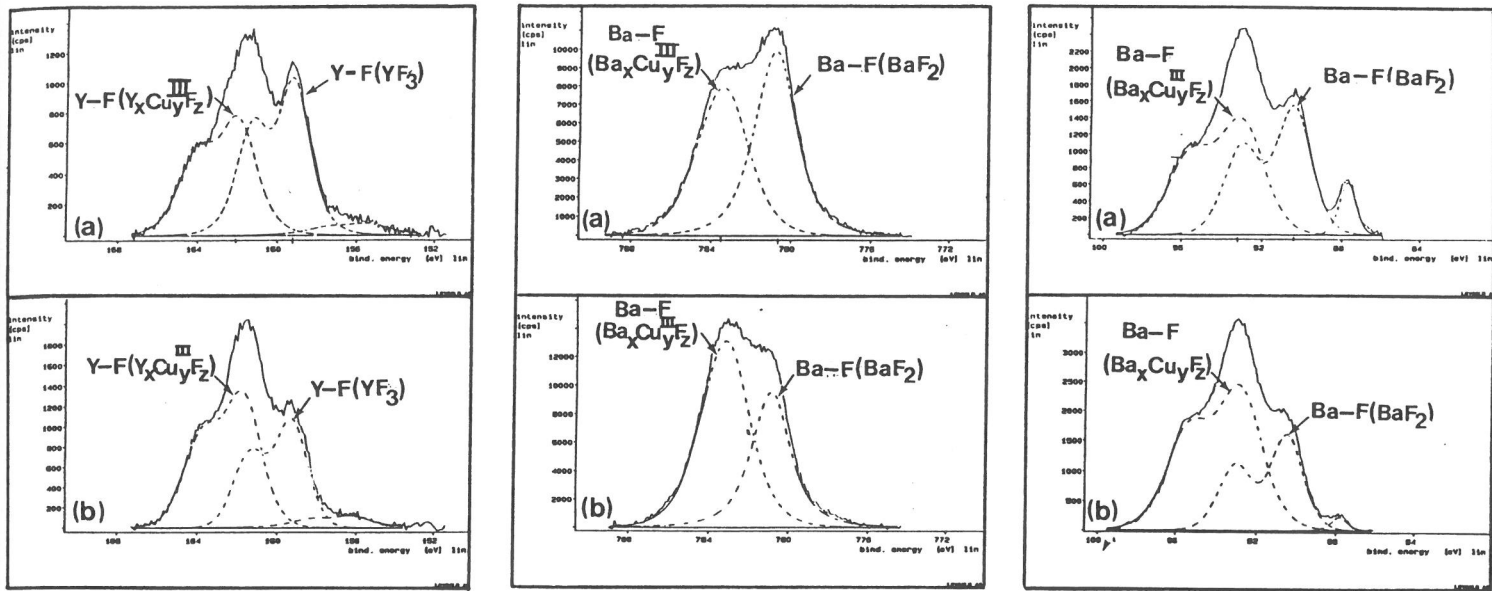


Figure IV.38. : Spectres XPS des niveaux 3d de l'yttrium , 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone obtenus par analyse de type A, avant (a) et après (b) traitement par voie gazeuse (T_{F2} = 100°C) (—) spectre expérimental et (-----) pics résultant de la déconvolution.

Y3d

Ba3d_{5/2}

Ba4d



O1s

C1s

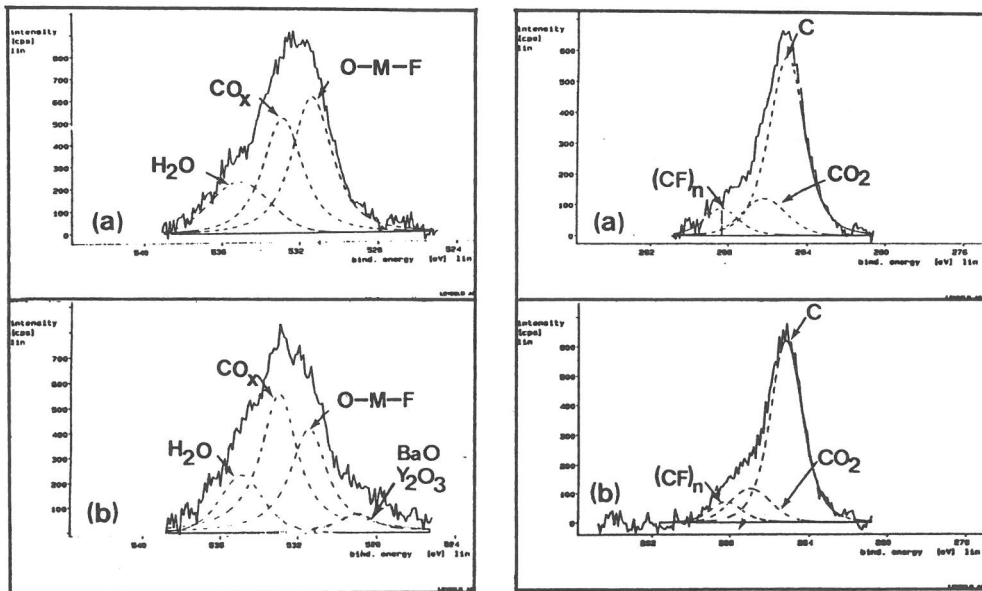


Figure IV.39. : Spectres XPS des niveaux 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone obtenus à partir des analyses en incidence normale (a) et sous incidence de 60° (b) de la surface d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ} fluorée (—) spectre expérimental et (-----) pics résultant de la déconvolution.

De la comparaison entre les spectres XPS résultant des analyses de type A et B (Fig. IV.39.), il ressort que l'intensité relative du pic à forte énergie est d'autant plus élevée que la profondeur analysée est importante. Ce résultat suggère que les espèces oxyfluorées sont moins présentes dans les premières couches atomiques à la surface des grains de la céramique.

L'ensemble de ces résultats montre que le traitement de fluoration par voie gazeuse contribue à éliminer les groupements OH^- et $(\text{CO}_3)^{2-}$ présents dans la couche de pollution à la surface des grains de la céramique, en formant une couche amorphe riche en fluor. La composition de cette couche est complexe et présente sans doute des gradients de concentrations en espèces $\text{Cu}(+\text{III})$ et en espèces oxyfluorées.

IV.5.3.d. Etude de l'interaction entre le fluor et la couche de pollution

Les spectres XPS du niveau 1s du fluor de la figure IV.40. présentent tous les deux un pic à une énergie élevée (689,8 eV), caractéristique d'une liaison fluor-carbone analogue à celle observée dans les fluorures de graphite $(\text{CF})_n$ [IV.27.]. Les deux spectres XPS du niveau 1s du carbone reportés à la figure IV.39. confirment l'existence de ce type de liaison caractérisée par le pic observé à 288,3 eV.

Les spectres XPS du niveau 1s du fluor présentent également un pic supplémentaire à 686,3 eV. Afin d'en déterminer l'origine, nous avons étudié l'interaction entre le fluor gazeux et la surface d'un monocristal de BaF_2 traité sous F_2 dans des conditions identiques à celles utilisées dans le cas de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les spectres XPS des niveaux 1s du fluor et $3d_{5/2}$ du baryum obtenus au cours des analyses de type A et B sont reportés à la figure IV.41. Les spectres XPS du baryum $3d_{5/2}$ présentent un seul pic (780,2 eV) caractéristique de la liaison baryum-fluor du composé BaF_2 (Fig. IV.41.). Le pic à forte énergie (783,5 eV) observé précédemment (paragraphe IV.5.3.c.) est donc bien caractéristique de l'interaction de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec le fluor gazeux. Les deux spectres XPS du niveau 1s du fluor présentent deux pics : l'un observé à faible énergie (684,7 eV) est caractéristique de la liaison fluor-baryum du composé BaF_2 ; l'autre obtenu à plus forte énergie (686,3 eV) existe également dans le cas de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluorée (Fig. IV.40.). L'intensité relative de ces deux pics semble indépendante de la profondeur analysée (Fig. IV.41.). L'énergie du pic observé à 686,3 eV est voisine de celle des liaisons rencontrées dans les espèces HF_2^- qui peuvent être intercalées dans les composés à base de graphite [IV.27.]. La présence de ces espèces HF_2^- suggère l'existence d'une interaction entre la couche de pollution et le fluor gazeux.

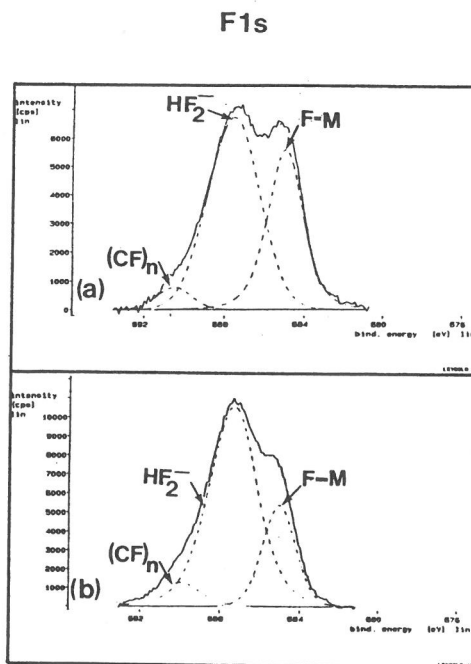


Figure IV.40. : Spectres XPS du niveau 1s du fluor obtenus à partir des analyses de type (A) et (B) de la surface d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluorée
(—) spectre expérimental et (- - - - -) pics résultant de la déconvolution.

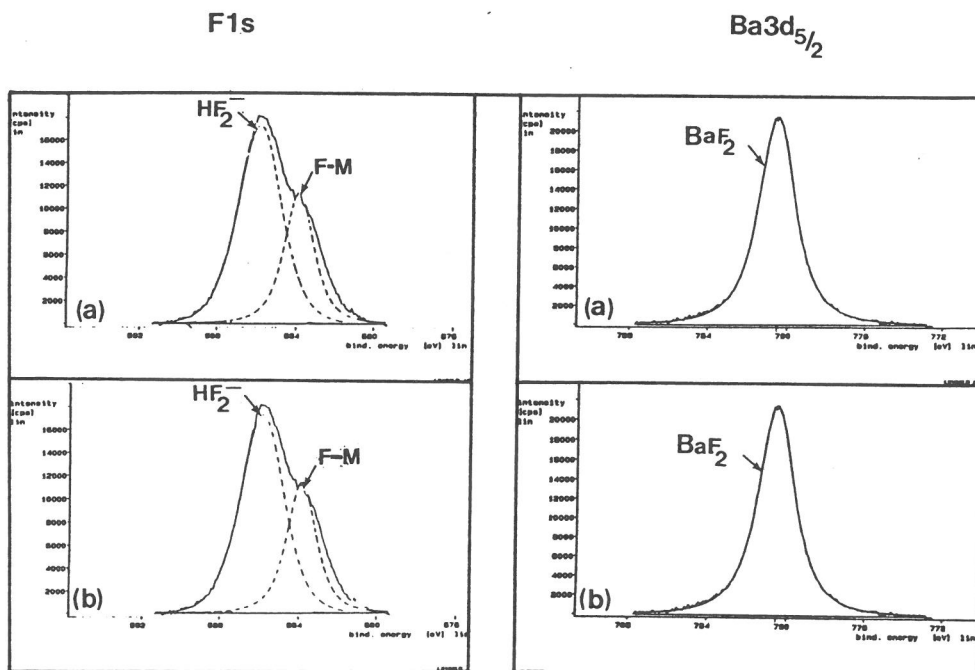


Figure IV.41. : Spectres XPS des niveaux 1s du fluor et 3d_{5/2} du baryum obtenus au cours des analyses de type (A) et (B) de la surface d'une céramique d'un monocristal de BaF_2 fluoré
(—) spectre expérimental et (- - - - -) pics résultant de la déconvolution.

Un mécanisme peut être proposé pour décrire cette interaction à partir des travaux de Bollman [IV.28.]. Les ions F^- réagiraient avec les ions OH^- pour former des espèces HF_2^- .

La formation de liaisons fluor-carbone et la présence d'espèces HF_2^- sont sans aucun doute liées à la décomposition lors du traitement de fluoration, de la couche de pollution dont la composition exacte reste encore inconnue.

IV.5.3.e. Conclusions

Le traitement de fluoration par voie gazeuse d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ conduit à la formation d'une couche amorphe riche en fluor d'environ 300 Å d'épaisseur. Cette couche thermiquement stable jusqu'à 350°C assure la stabilité chimique du matériau vis-à-vis de la vapeur d'eau et du gaz carbonique.

L'étude de l'interaction entre le fluor gazeux et la céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a montré la présence de liaisons baryum (ou yttrium)-fluor inhabituelles pouvant correspondre à un composé ternaire contenant du cuivre (+III) au sein de la couche contenant du fluor. La composition de cette couche est complexe et contient vraisemblablement des espèces oxyfluorées, en plus des espèces $Cu(+III)$.

L'étude de l'interaction entre le fluor gazeux et la couche de pollution a montré la présence de liaisons carbone-fluor et d'espèces HF_2^- .

CONCLUSIONS

La réactivité de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vis-à-vis des traitements d'oxydation et de fluoration a été étudiée, en s'attachant tout particulièrement à identifier le rôle des interfaces pore-grain. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'une des origines de la difficulté rencontrée pour oxyder correctement ces céramiques et déterminer les conditions permettant d'optimiser leur teneur en oxygène. Des solutions afin de limiter le vieillissement du matériau au contact des agents atmosphériques H_2O et CO_2 ont aussi été proposées.

Le mécanisme de décomposition, au contact de l'air à température ambiante, de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conduit notamment à la formation de carbonate de baryum et vraisemblablement d'espèces oxycarbonatées contenant du baryum et/ou de l'yttrium. Ces produits de décomposition sont difficiles à éliminer totalement par un traitement thermique. Ils influent directement sur la densification de la céramique et indirectement sur les propriétés supraconductrices des céramiques. En effet, les espèces carbonatées contribuent au cours de leur décomposition pendant le frittage à former aux interfaces pore-grain, une fine couche amorphe, contenant des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ qui, en jouant le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène, empêche une oxydation optimale des grains de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($7-\delta \approx 6,70$).

Des traitements d'oxydation sous contrainte (choc thermique ou champ électrique) ont permis d'augmenter la teneur moyenne en oxygène de ces matériaux ($6,83 < 7-\delta < 6,89$). Ces traitements affecteraient suffisamment la couche amorphe pour favoriser la prise d'oxygène. Ainsi les chocs thermiques créeraient au sein de la couche amorphe, des fissures susceptibles de constituer des chemins pour la diffusion de l'oxygène. Le traitement d'oxydation assistée par un courant électrique contribuerait quant à lui, à la décomposition de la barrière de diffusion de l'oxygène qui deviendrait inactive au-dessus de 300°C .

L'étude de la fluoration des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par F_2 gazeux, a montré que ce type de traitement permet d'assurer la stabilité chimique du matériau vis-à-vis de l'air à température ambiante en formant aux interfaces grain-pore une couche amorphe riche en fluor d'environ 300 \AA d'épaisseur. L'analyse par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) de cette couche a révélé la présence d'espèces oxyfluorées et de liaisons baryum (ou yttrium)-fluor analogues à celles susceptibles d'exister dans les composés ternaires $\text{M}_x\text{Cu}_y\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Y}$). La composition de cette couche est complexe ; elle semble présenter des gradients de concentrations en espèces $\text{Cu}(+ \text{III})$ et oxyfluorées.

L'amélioration de la densité de courant critique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après traitement par le fluor gazeux a été constatée. Deux origines peuvent être envisagées :

- dégagement d'oxygène gazeux du fait de la décomposition partielle de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cet oxygène libéré oxydant à son tour la phase supraconductrice intacte.
- nettoyage de la surface des grains et des joints par décomposition de la couche de pollution. Les connections intergranulaires seraient alors améliorées.

REFERENCES

- IV.1. Genossar and al.
Physica C (1989).

- IV.2. L.D. Fitch and V.L. Burdick.
J. Am. Ceram. Soc. **72** [10], 2020-23 (1989).

- IV.3. K. Yokota, S. Katayama and al.
J. Mater. Res. **5** (12), 2790 (1990).

- IV.4. W. Kwestroo, C. Langereis and al.
Mat. Res. Bull., **9**, 1631-38 (1974).

- IV.5. D.M. De Leeuw, P.J. Rommers and al.
Physica C **152**, 39-49 (1988).

- IV.6. H.W. Zandbergen
Physica C **193**, 371-384 (1992).

- IV.7. Thermodata.
Données thermodynamiques de décomposition du carbonate de baryum.
Saint-Martin d'Hères.

- IV.8. R.S. Roth and al.
American Ceramic Society (1988).

- IV.9. Brevet Rhône-Poulenc déposé le 01/04/1988 n° 88.04 366.

- IV.10. P. Odier, B. Dubois, M. Gervais and A. Douy.
Mat. Res. Bull. **24**, 11 (1989).
- IV.11. B.J. Lee and D.N. Lee.
J. Am. Ceram. Soc. **72** (2), 314 (1989).
- IV.12. M. Gervais, J.P. Coutures and al.
Colloque CNRS Microstructures des Supraconducteurs.
La Plagne, (1990).
- IV.13. D.R. Clarke, D. Dimos and al.
J. Am. Ceram. Soc. **72** (7), 1103-13 (1989).
- IV.14. D.S. Smith, S. Suasmoro and al.
Revue Phys. Appl. **25**, 61 (1990).
- IV.15. A.B. Newman.
Trans. Am. Inst. Chem. Engr. **27**, 203 (1931).
- IV.16. D. Binesti.
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 13 (1985).
- IV.17. Maier and al.
Solid State Ionics (1990).
- IV.18. Suasmoro.
Thèse de l'Université de Limoges (1992).
- IV.19. B. Lépine.
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1990).

- IV.20. Janak Thermochemical Tables.
PB-168370 (1965).
- IV.21. A. Tressaud, B. Chevalier, L. Lozano and al.
J. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **27**, 309 (1990).
- IV.22. J.M. Dance, A. Tressaud, B. Chevalier and al.
J. Solid State Ionics **32-33**, 1188 (1989).
- IV.23. W. Herzog, M. Schwarz.
Z. Phys. **B71**, 19 (1988).
- IV.24. S. Myhra, P.C. Healy and al.
Z. Phys. **B72**, 413-21 (1988).
- IV.25. F. Parmigiani and al.
Physical Review, **B43**, 4, 3695-98 (1991).
- IV.26. R.P. Vasquez, M.C. Foote and B.D. Hunt.
J. Appl. Phys. **66**, 4866 (1989).
- IV.27. H. Touhara, Y. Mizutani and al.
Synth. Met., **23**, 461 (1988).
- IV.28. W. Bollmann.
Phys. Stat. Sol. (a) **57**, 601 (1980).

CHAPITRE V

Echanges solide-plasma

Traitement de fluoration d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par voie plasma ($\text{CF}_4\text{-O}_2$)

- 1 - Introduction.
- 2 - Généralités sur les "plasmas froids".
- 3 - Transposition de la gravure par voie plasma au traitement des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- 4 - Dispositif expérimental.
- 5 - Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés supraconductrices d'une céramique traitée par voie plasma ($\text{CF}_4\text{-O}_2$).
- 6 - Etude de l'interaction du plasma fluoré avec une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- 7 - Origines de l'amélioration de la densité de courant critique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ après traitement par voie plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$.

V.1. INTRODUCTION

Dans la réalisation des circuits intégrés, les technologies sèches assistées par plasma ont progressivement remplacé les procédés de gravure en milieu liquide. Elles leur sont en effet supérieures en terme de sélectivité et de directionnalité de gravure, de propreté et d'automatisation [V.1-6.]. Les procédés de gravure en milieu plasma utilisent essentiellement des gaz halogénés. En effet, les composés formés lors de l'interaction plasma-solide sont en général des produits volatils à basse température et suffisamment stables pour éviter la formation de dépôts contaminants. D'autre part, l'obtention de radicaux tels que CF_2 par le plasma, donne lieu à des dépôts de couches "polymériques" qui pourront jouer un rôle de passivation latérale ou accroître la sélectivité.

De même dans le domaine des dépôts de films polymères, des procédés de polymérisation par voie plasma tendent à se développer rapidement au dépend des méthodes de polymérisation traditionnelles [V.7-10.]. De nombreuses applications sont envisageables pour ces films, notamment dans les domaines des guides d'onde optique [V.11.], des couches antireflets [V.12.], des membranes pour osmose [V.13, 14.], ou des couches protectrices contre la corrosion [V.15.].

Le choix du procédé (gravure ou dépôt) est déterminé par la nature du précurseur halogéné (et en particulier le rapport atomique fluor sur carbone), la composition du mélange gazeux (ajout d'oxygène ou d'hydrogène) et le potentiel électrique de la surface de l'échantillon. Le schéma de la figure V.1. représente le domaine d'existence de chacun des deux procédés de traitement par voie plasma fluorocarboné dans le cas du silicium [V.16.].

V.2. GENERALITES SUR LES "PLASMAS FROIDS"

Ces procédés de dépôt et de gravure sont mis en oeuvre dans une enceinte, à basse pression (10^{-3} à 1 Torr), alimentée par un flux de gaz moléculaire et soumise à une excitation électromagnétique convenable. Le plasma est créé lorsque les électrons dissocient, par suite de chocs inélastiques, les molécules du fluide en plusieurs fragments chimiquement actifs. Le plasma peut donc se définir comme un quatrième état de la matière dans lequel coexistent dans un même volume des espèces chargées (électrons, ions) et des entités neutres et métastables (radicaux libres). Les "plasmas froids" obtenus à basse température (en général pour $T < 100^\circ\text{C}$) sont hors de l'état d'équilibre thermodynamique ce qui les distingue des "plasmas chauds" observés à température élevée [V.17.]. De plus, dans ces plasmas, l'ionisation est un processus qui est en compétition avec la dissociation par impact électronique (Fig. V.2.).

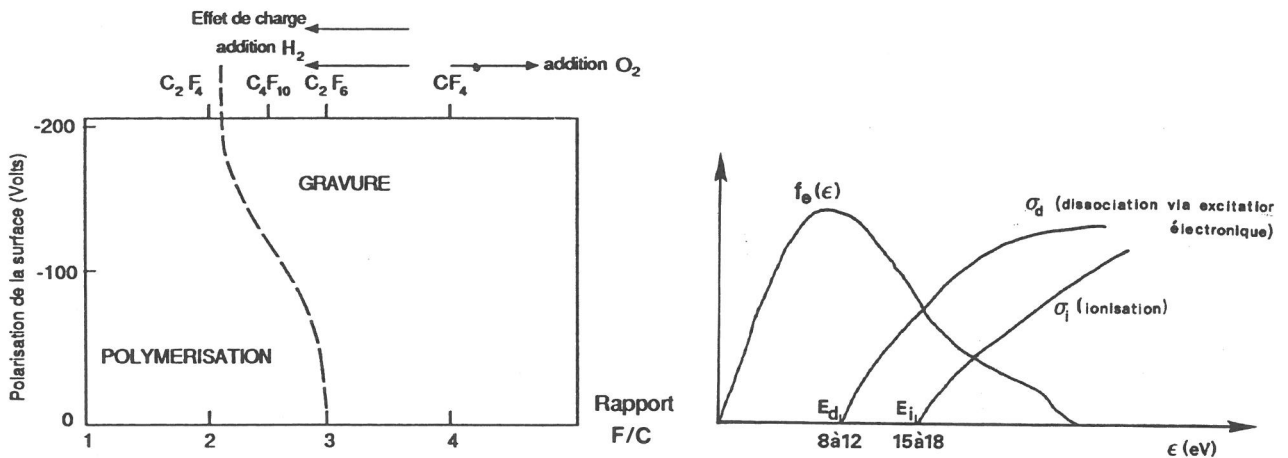


Figure V.1. : Frontière entre les procédés de dépôt et de gravure du silicium dans un plasma fluorocarboné.

Figure V.2. : Probabilités d'ionisation et de dissociation dans un plasma froid [V.18.].

V.2.1. Les réacteurs "plasma"

Selon l'objectif visé, diverses configurations de réacteurs peuvent être envisagées. Les plus répandus utilisent une excitation par radiofréquence, principalement à 13,56 MHz. On distingue les réacteurs tubulaires employés pour le nettoyage des surfaces, des réacteurs planaires dont l'utilisation est essentiellement dans le domaine de la gravure, le substrat étant placé soit sur l'anode, soit sur la cathode, soit sur une troisième électrode polarisée indépendamment du plasma. On notera aussi l'apparition de réacteurs à "post-décharge" dans lesquels le substrat est placé hors du plasma [V.19-24.].

Par ailleurs, la nécessité d'augmenter l'efficacité et la vitesse de gravure ou de dépôt dans la réalisation de circuits intégrés a conduit au développement d'une nouvelle génération de réacteurs. Ces nouveaux réacteurs "plasma" à basse pression ($< 10^{-2}$ Torr) se caractérisent par :

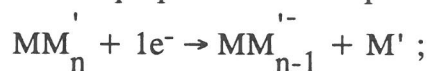
- l'obtention de densités de plasma importantes.
- la possibilité d'ajuster la polarisation du substrat indépendamment des paramètres d'excitation.

On peut citer en particulier les réacteurs RCE (résonance cyclotronique électronique) excités en microonde à 2,45 GHz et à très basse pression (0,1 à 10 mTorr) et les réacteurs inductifs à plasmas denses (Helicon, RFI, ICP) [V.25.].

V.2.2. Chimie des "plasmas froids"

La chimie des "plasmas froids" est gouvernée par un certain nombre de processus inélastiques consécutifs à l'impact entre les électrons libres du plasma et les molécules. Ils se manifestent sous les formes suivantes :

- transfert de la quantité de mouvement, phénomène qui constitue le processus dominant ;
- excitation vibrationnelle : elle concerne le domaine d'énergie compris entre 0,1 et 1 eV ;
- attachement dissociatif, phénomène qui peut être décrit par une réaction du type :



- excitation des niveaux électroniques d'une molécule M : $M \rightarrow M^*$.

Dans ce dernier cas, quatre mécanismes essentiels de désexcitation sont alors susceptibles d'intervenir ; à savoir la relaxation ($M^* \rightarrow M + h\nu$), la dissociation en fragments neutres ou en radicaux ($M^* \rightarrow R_1 + R_2$), l'auto-ionisation de M^* ($M^* \rightarrow M^+ + 1e^-$ ou $M^* \rightarrow R_1^+ + R_2^-$), suivie éventuellement de la dissociation de M^+ ($M^+ \rightarrow R_1^+ + R_2$). Ces deux derniers mécanismes relèvent de l'ionisation dissociative.

Dans le cas d'un plasma de CF_4 , l'excitation électronique suivie d'une dissociation en fragments neutres ou en radicaux libres joue un rôle particulièrement important.

Un grand nombre d'auteurs ont développé des modèles cinétiques décrivant les principales réactions chimiques se produisant dans un plasma [V.26-31.] : on peut citer en particulier le cas d'un plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$. Plumb et Ryan [V.28.] ont proposé un modèle cinétique dont les principales réactions radicalaires sont données dans le tableau V.3.

Ces auteurs en ont déduit que la présence d'oxygène moléculaire conduisait à l'accroissement d'un ordre de grandeur de la concentration en fluor atomique. De plus, les cinétiques des réactions de recombinaison N°12, 15 et 19 liées au fluor atomique sont de quatre ordres de grandeur inférieurs à celles liées aux radicaux libres (CF_2 , CF_3) N°7, 8, 9, 16, 17 et 18. Cette entité notée F^\bullet est donc l'espèce active prépondérante dans un plasma de $\text{CF}_4\text{-O}_2$, lorsque CF_4 est le gaz dominant (Fig. V.9.).

Tableau V.3. :
Principales réactions envisageables dans un plasma de $\text{CF}_4\text{-O}_2$.

Constante de vitesse (s^{-1} : cinétique de 1er ordre) ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$: cinétique du 2nd ordre)		
Réactions d'impact électronique		
1.	$\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	$1,35 \text{ s}^{-1}$
2.	$\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F}$	$3,15 \text{ s}^{-1}$
3.	$\text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{F}$	$13,5 \text{ s}^{-1}$
4.	$\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$18,0 \text{ s}^{-1}$
5.	$\text{COF}_2 \rightarrow \text{COF} + \text{F}$	$13,5 \text{ s}^{-1}$
6.	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$18,0 \text{ s}^{-1}$
Réactions d'échange radicalaire		
7.	$\text{CF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COF}_2 + \text{F}$	$3,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
8.	$\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{COF} + \text{F}$	$1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
9.	$\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{F}$	$4,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
10.	$\text{COF} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$	$9,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
11.	$\text{COF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}_2$	$2,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
Réactions de recombinaison radicalaire		
12.	$\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$	$1,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
13.	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
14.	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$3,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	rapide
15.	$\text{F} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FO}_2$	$1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
	$\text{F} + \text{FO}_2 \rightarrow \text{F}_2 + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
	$\text{O} + \text{FO}_2 \rightarrow \text{FO} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
	$\text{O} + \text{FO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{F}$	$5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
16.	$\text{F} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3$	$1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
17.	$\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
18.	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$	$8,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
19.	$\text{CO} + \text{F} \rightarrow \text{COF}$	$3,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
20.	$\text{COF} + \text{F} \rightarrow \text{COF}_2$	$2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$

V.2.3. Propriétés physiques des "plasmas froids"

Elles peuvent être définies à partir d'un ensemble de grandeurs propres à chaque espèce de particules (électrons e^- , ions i^+ , neutres $o...$).

* Densité d'espèces chargées n :

Le plasma étant électriquement neutre, la densité d'espèces chargées est telle que :

$$n = n_{i^+} = n_{e^-}.$$

n_{i^+} et n_{e^-} étant respectivement les densités d'ions positifs et d'électrons. Dans le cas d'une excitation de type radiofréquence à 13,56 MHz et pour une pression de 0,1 Torr, n vaut 10^{10} cm^{-3} .

* Température T :

Par suite de sa faible masse ($m_e \ll m_i$ ou m_o), l'électron acquiert dans le champ électrique appliqué une énergie plus grande que celle des ions. De plus, les collisions électron-molécule sont dominantes et l'énergie des électrons n'est que faiblement affectée au cours du choc élastique, étant donné que $m_{e^-} \ll m_o$.

Les électrons ont donc à basse pression une énergie cinétique moyenne très supérieure à celle des ions ou des espèces neutres. Ainsi dans un plasma froid, seuls les électrons sont chauds.

Si la distribution en énergie d'une espèce j est maxwellienne, alors on peut définir la température de l'espèce j à partir de son énergie cinétique moyenne considérée comme égale à $(3/2) kT$:

$$\xi_{c_j} = \frac{1}{2} m_j \langle V_j \rangle^2 = \frac{3}{2} kT_j \quad \text{où } j = i^+, e^-, \dots, \text{ et } m_j \text{ la masse de l'espèce } j.$$

On a ainsi $T_{e^-} \gg T_{i^+}$.

kT_{e^-} varie de 1 à 10 eV selon les conditions du plasma.

* Fréquences caractéristiques :

La fréquence plasma f_{pj} d'une espèce j est définie à partir du temps moyen mis par cette entité pour traverser la gaine définie à partir de la longueur de Debye [V.18.].

En particulier, la fréquence plasma des ions varie de 500 kHz à 2 MHz selon leur masse m_i . Dans le cas d'une excitation radiofréquence et si leur masse m_i est suffisamment élevée, les ions peuvent être considérés comme "gelés".

* Potentiel plasma V_p et potentiel flottant V_f :

V_p est le potentiel électrostatique moyen que prend le plasma ; il est toujours positif de manière à ce que le plasma ne se vide pas de ses électrons.

V_f est le potentiel électrostatique auquel se trouve un échantillon isolé et placé dans le plasma ; on a $V_f < V_p$.

De ce fait, l'échantillon est polarisé négativement à la valeur $-V_p$ par rapport au plasma et est soumis à un bombardement d'ions d'énergie moyenne $q(V_p - V_f)$.

* Potentiel d'autopolarisation :

Si une électrode couplée capacitivement au plasma est alimentée par une tension U_{rf} , il se développe une tension d'autopolarisation U_{dc} [V.32-34.] définie par :

$$U_{dc} = - \left[(V_p - V_f) + \frac{kT_e}{|e|} \ln \frac{I_o |e| U_{rf}}{kT_e} \right]$$

Tout échantillon placé sur cette électrode est alors bombardé par des ions d'énergie cinétique moyenne : $q[U_{dc} + (V_p - V_f)]$. Cette énergie varie de 20 à 500 eV selon les conditions du plasma.

V.2.4. Paramètres de l'interaction plasma-surface

Les réactions qui se produisent à la surface du matériau sont complexes et encore mal comprises. La situation étant comparable à celle rencontrée dans les phénomènes de catalyse hétérogène, la cinétique de réaction à la surface suit la séquence suivante [V.35.] :

- adsorption des réactants sur la surface,
- diffusion en direction des sites actifs,
- réaction des espèces adsorbées,
- désorption des produits de la réaction.

Les réactions obtenues dépendent étroitement des caractéristiques du plasma et de la surface de l'échantillon comme indiqué sur la figure V.4.

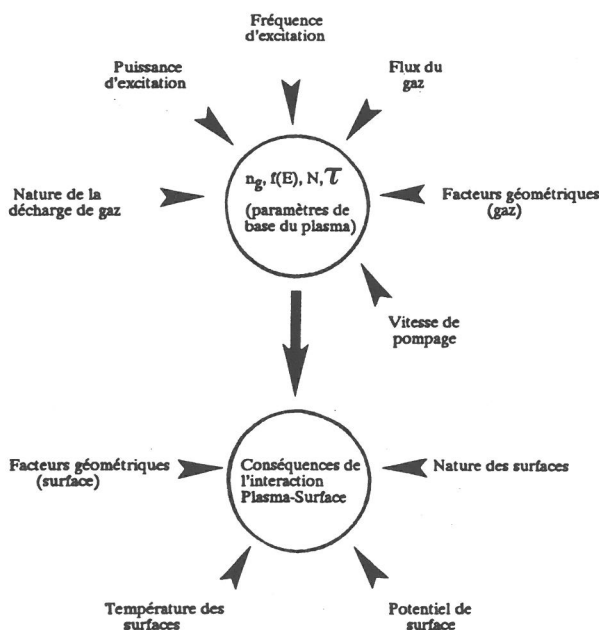


Figure V.4. : Principaux paramètres de l'interaction plasma-surface de l'échantillon [V.2].

V.3. TRANSPOSITION DE LA GRAVURE PAR VOIE PLASMA AU TRAITEMENT DES CERAMIQUES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Les résultats discutés au chapitre précédent ont montré que le traitement de fluoration traditionnel (sous F_2 gazeux) des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est doublement efficace. D'une part, la formation d'une couche amorphe contenant du fluor assure une protection du matériau contre le vieillissement, d'autre part l'homogénéisation de la teneur en oxygène et le nettoyage des joints de grains conduisent à une amélioration des propriétés supraconductrices de la céramique. Toutefois, la mise en service d'un dispositif expérimental de fluoration sous pression de fluor requiert des normes de sécurité draconiennes qui font que les réacteurs ne peuvent recevoir qu'un petit nombre d'échantillons par essai. Leur utilisation reste donc limitée aux laboratoires de recherche. Dans la mesure où des espèces réactives de type fluor atomique sont formées au sein d'un plasma fluoré, il nous a semblé intéressant d'adapter ce procédé au traitement de notre matériau céramique. Cette approche a conduit à la mise en oeuvre d'une technique originale, à savoir **le traitement de fluoration par voie plasma de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.**

La différence essentielle avec la gravure réside dans le fait que le résultat de l'interaction plasma-solide conduit dans notre cas à des produits de réaction fluorés non volatils.

L'objectif premier de cette étude est donc la comparaison des effets des traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma. En outre, cette dernière approche pourrait être particulièrement intéressante dans la mesure où le type d'équipement plasma utilisé (description V.4.), couramment employé dans l'industrie des semiconducteurs permet de traiter avec simplicité et sécurité un grand nombre d'échantillons volumineux.

V.3.1. Choix de la configuration du réacteur

En raison de la sensibilité du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ aux particules de forte énergie, nous avons choisi d'utiliser un réacteur tubulaire où le plasma est excité à 13,56 MHz et dans lequel l'échantillon est placé dans un plasma diffus pauvre en ions et en électrons mais riche en espèces actives. A la différence des réacteurs diodes, le bombardement des ions et des électrons, bien qu'existant, n'y est pas prépondérant. Ainsi, les espèces actives neutres (radicaux libres) sont les agents essentiels du traitement de fluoration par voie plasma. La réaction avec la céramique doit donc être essentiellement de nature chimique comme dans le cas du traitement de fluoration par voie gazeuse.

V.3.2. Choix du précurseur fluoré

Parmi les nombreux gaz utilisés pour la gravure par voie plasma (les fréons, SF₆...), le tétrafluorométhane, CF₄, appelé encore fréon 14 est un des précurseurs les plus couramment employés pour créer des atomes de fluor dans un plasma. Notre choix s'est donc porté sur ce précurseur qui a été utilisé pur ou mélangé à de l'oxygène. Il présente en effet les avantages suivants :

- Le rapport atomique fluor sur carbone élevé ($F/C = 4$) conduit préférentiellement à la création d'espèces actives F[•] mais également à des espèces fluorocarbonées radicalaires comme CF₃, CF₂ et CF.
- Une enthalpie de dissociation, relativement élevée (543,5 kJ/mole) qui lui confère une faible réactivité à l'état moléculaire comparée à celle de F₂ ($\Delta H^\circ_{\text{diss.F}_2} = 154,5 \text{ kJ/mole}$).

V.3.3. Choix de la céramique étudiée

Une étude systématique de l'influence des différents paramètres contrôlant la réactivité du plasma sur les propriétés supraconductrices du composé YBa₂Cu₃O_{7- δ} après traitement impose de choisir un matériau de départ de microstructure et de composition chimique reproductibles. Ces conditions peuvent être réalisées dans le cas des céramiques de YBa₂Cu₃O_{7- δ} frittées à basse température, dont l'élaboration, les caractéristiques microstructurales et chimiques et les propriétés supraconductrices ont été détaillées au chapitre IV. De plus, certaines caractéristiques déjà évoquées font que ces matériaux sont particulièrement intéressants pour cette étude. Ainsi ces céramiques de compacité 0,88 présentent une microstructure à porosité interconnectée qui autorise la diffusion des espèces actives jusqu'au coeur du matériau. De même la susceptibilité alternative de ces céramiques, qui présente une forte dépendance en température et en champ magnétique sera un outil de choix pour détecter les modifications apportées par le traitement au niveau des joints de grains, en terme d'oxydation et d'ancrage de vortex.

V.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'équipement utilisé est un modèle industriel de type SE80 Barrel-Plasma Technology System (Fig. V.5,6.). Il est composé de deux électrodes en aluminium recouvertes d'un fin dépôt protecteur d'alumine. L'électrode interne, sur laquelle est placé l'échantillon est connectée au générateur radiofréquence via une capacité. Le condensateur empêche qu'un courant soit extrait du plasma. L'échantillon ainsi isolé va être polarisé négativement par rapport au potentiel du plasma. L'électrode externe est, elle, reliée à la terre.

Le mélange de gaz, de composition $\text{CF}_4 + \tau\% \text{O}_2$ ($0 \leq \tau \leq 50$) est introduit dans le réacteur par sa partie supérieure. Il est ensuite dissocié sous l'impact des électrons dans l'espace interélectrode. Les espèces actives formées diffusent alors de cette zone plasma vers le centre du réacteur pour réagir avec la céramique. Une station de pompage composée d'une pompe à vide primaire (Edwards E2M40) et d'un piège à azote liquide maintient dans le réacteur une pression de l'ordre de 10^{-3} Torr et assure l'évacuation concomitante des gaz résiduels.

Par ailleurs, le réacteur est recouvert d'une calotte chauffante qui permet de maintenir l'enceinte à une température de 100°C environ.

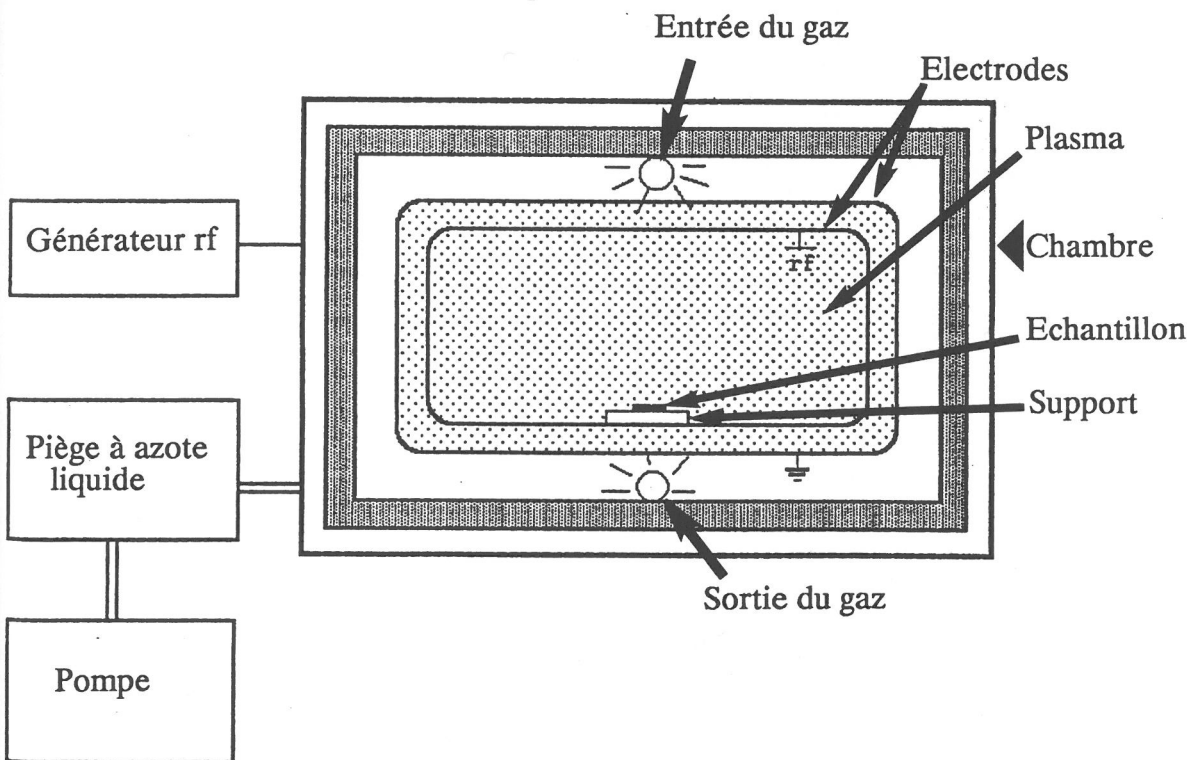


Figure V.5. : Schéma représentant le réacteur plasma.

Les principaux paramètres expérimentaux modulables sont :

- la **composition du mélange initial** $\text{CF}_4 + \tau\% \text{O}_2$ ($0 \leq \tau \leq 50$),
- la **pression totale** p dans l'enceinte,
- le **débit de gaz** CF_4 injecté, Q_{CF_4} ,
- le **temps de traitement** t .
- la **puissance** P du générateur radiofréquence ($P \leq 300 \text{ W}$),

Après chaque traitement, le réacteur doit être nettoyé au moyen d'un plasma d' O_2 pur, qui élimine les résidus fluorés déposés sur les parois ; les conditions de nettoyage utilisées sont : puissance = 100 W, pression totale $p = 100 \text{ mTorr}$, débit d'oxygène $Q_{\text{O}_2} = 50,6 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ et temps de nettoyage $t = 30 \text{ min}$.

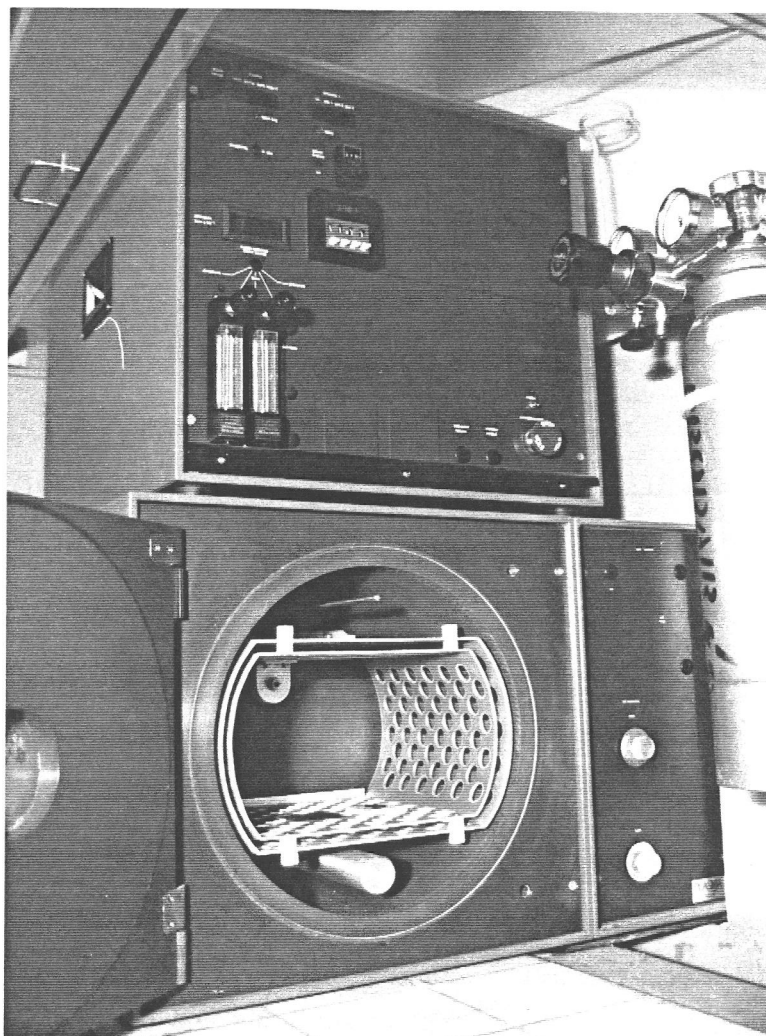


Figure V.6. : Equipement plasma mis en oeuvre au Laboratoire de Chimie du Solide.

V.5. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES D'UNE CERAMIQUE TRAITEE PAR VOIE PLASMA (CF₄-O₂)

V.5.1. Influence de la quantité d'échantillons traités (effet de charge)

Avant de mener l'étude systématique de l'influence des différents paramètres contrôlant le plasma, nous avons dû tenir compte de l'effet de charge inhérent à l'utilisation d'un réacteur plasma [V.36.]. Cet effet a été clairement mis en évidence dans notre cas. La figure V.7. montre ainsi combien les valeurs de la densité de courant critique $J_c(a.c.)$ de la céramique fluorée dépendent du nombre d'échantillons traités simultanément.

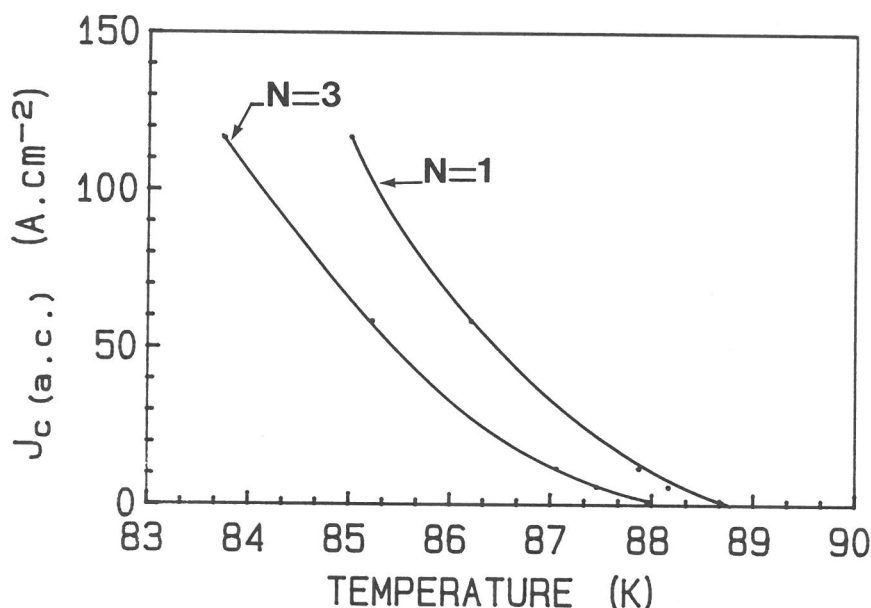


Figure V.7. : Influence du nombre (N) d'échantillons traités sur les variations de $J_c(a.c.)$ avec la température

(conditions opératoires : CF₄ + 25% O₂, Q = 15,4 cm³.s⁻¹, P = 100W, p = 56mTorr, t = 30 min.).

La surface de matière traitée lors d'un essai est donc un paramètre d'optimisation du traitement par voie plasma. D'après les résultats reportés à la figure V.8., il apparaît en effet que lorsque le nombre d'échantillons traités simultanément augmente, la teneur en fluor au sein de la céramique diminue, par suite d'une diminution de la pression partielle de fluor atomique par unité de surface.

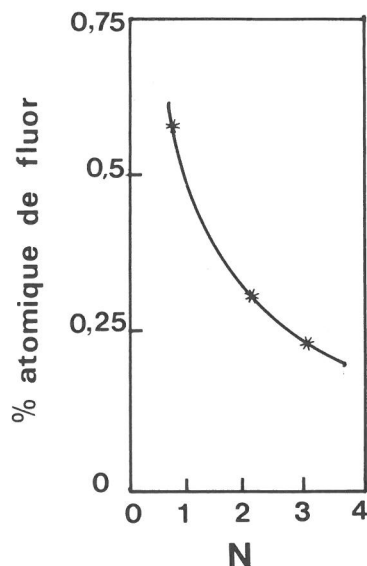


Figure V.8. : Influence du nombre (N) d'échantillons traités au cours d'un même essai sur la teneur moyenne en fluor au coeur du matériau (conditions de traitement : $\text{CF}_4 + 25\% \text{ O}_2$, $Q_{\text{CF}_4} = 15,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $P = 100\text{W}$, $p = 56\text{mTorr}$, $t = 30 \text{ min.}$).

Ces résultats imposent de travailler à quantité constante d'échantillons, pour avoir des résultats reproductibles. Dans la suite de cette étude, chaque traitement par voie plasma sera réalisé sur une seule céramique dont la surface exposée au plasma est d'environ 80 mm^2 .

V.5.2. Influence de la composition du précurseur

D'après le modèle cinétique développé par Plumb et Ryan [V.28.] (paragraphe V.2.2.), il semblait essentiel d'ajouter de l'oxygène à CF_4 pour accroître le taux de fluor atomique au sein du plasma. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de la composition $\text{CF}_4 + \tau\% \text{ O}_2$ ($0 \leq \tau \leq 50$) du précurseur plasma sur les propriétés supraconductrices des céramiques traitées, τ étant le rapport $Q_{\text{O}_2}/Q_{\text{CF}_4} \times 100$.

Les variations de concentrations en fluor et en oxygène atomiques au sein de plasmas $\text{CF}_4\text{-O}_2$ ont été déterminées à partir de mesures de spectroscopie d'émission optique (Fig. V.9.). D'après ces mesures, l'addition d'oxygène moléculaire à CF_4 (jusqu'à 30% environ) conduit au sein du plasma à un accroissement de la concentration en fluor atomique noté F^\bullet [V.37.]. Les réactions radicalaires se produisant en présence d'oxygène sont les suivantes :



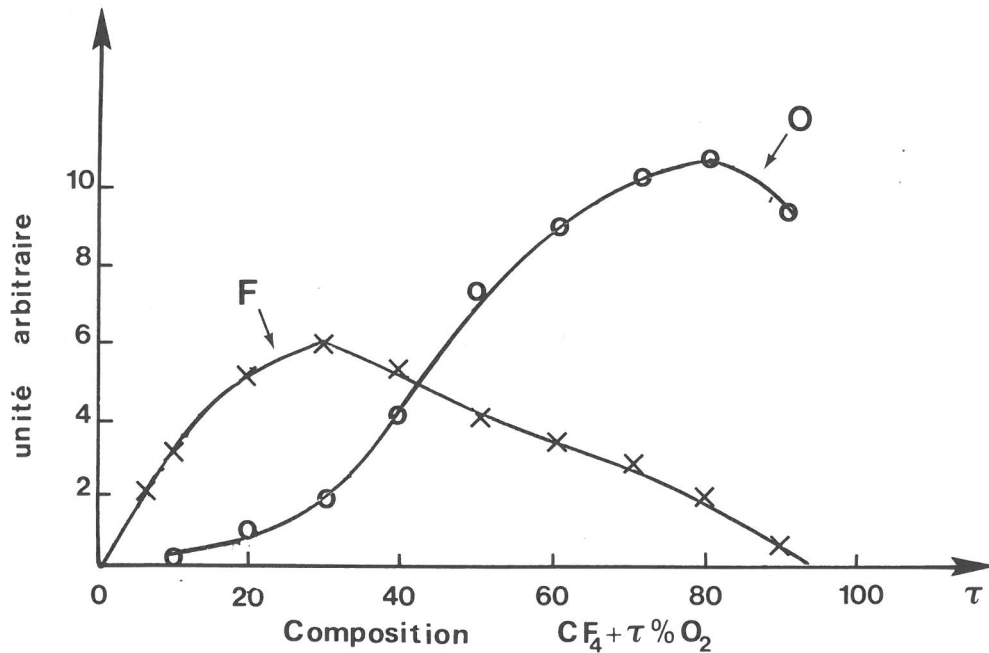


Figure V.9. : Evolution des concentrations en fluor et en oxygène atomiques au sein du plasma, avec la composition $CF_4 + \tau\% O_2$ du précurseur plasma.

La présence d'oxygène atomique conduit donc à la formation de la molécule stable COF_2 qui s'accompagne de la libération de fluor atomique au sein du plasma. Si nous admettons que le régime est purement diffusionnel, nous pouvons écrire que [V.38, 39.] :

$$\Phi_F = \frac{N_F}{4} \times \bar{v}$$

où Φ_F est le flux de fluor atomique arrivant à la surface de la céramique, N_F la concentration en fluor atomique et \bar{v} la vitesse moyenne d'agitation thermique.

L'augmentation de N_F a donc pour résultat d'accroître Φ_F et par voie de conséquence la teneur en fluor au sein de la céramique comme le montre l'analyse par microsonde électronique (Tableau V.10.).

Par ailleurs, l'augmentation du taux de " Cu^{3+} ", déterminé par dosage par le sel de Mohr indique qu'une **oxydation de la céramique a également lieu lors du traitement**. Elle est optimale pour la composition $CF_4 + 25\% O_2$. Les résultats reportés au tableau V.10 semblent indiquer une participation prépondérante du fluor atomique F^\bullet à l'oxydation de la céramique : en effet, celle-ci se produit même en l'absence d'oxygène O_2 (cas du plasma CF_4 pur). L'évolution de $J_{c(a.c.)}$ avec la température met également en évidence une composition optimale du plasma voisine de $CF_4 + 25\% O_2$ (Fig. V.11.).

Le fluor étant la principale espèce réactive de l'interaction plasma-céramique, la composition optimale du précurseur correspond à celle donnant la teneur optimale en fluor atomique dans le plasma et donc dans la céramique : à savoir $CF_4 + 25\% O_2$.

Tableau V.10. :
Concentrations en fluor et en "Cu³⁺"
au sein de céramiques traitées dans un plasma CF₄ + τ % O₂
 (conditions expérimentales : Q_{CF₄} = 15,4 cm³.s⁻¹, P = 100 W, t = 30 min).

Céramique	non traitée	CF ₄ pur	CF ₄ + 25% O ₂	CF ₄ + 50% O ₂
Teneur en fluor dans l'échantillon (% atomique)	0	0,27	0,50	0,26
Nombre de mole d'atomes de fluor /mole YBCO	0	0,035	0,065	0,034
Nombre de mole de "Cu ³⁺ " /mole YBCO	0,42	0,50	0,60	0,54

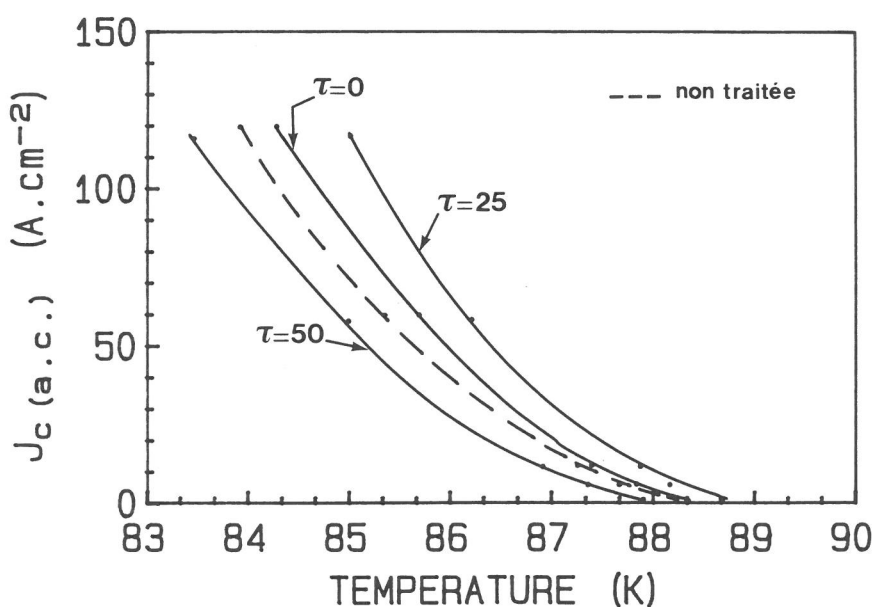


Figure V.11. : Influence de la composition du précurseur gazeux
 (CF₄ + τ % O₂) sur l'évolution thermique de J_c(a.c.)
 (conditions opératoires : Q_{CF₄} = 15,4 cm³.s⁻¹, P = 100W, t = 30 min.)

V.5.3. Influence de la pression totale

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'élévation de la pression à l'intérieur du réacteur sur les propriétés supraconductrices de la céramique après traitement. L'évolution thermique de $J_c(a.c.)$ est relativement sensible à ce paramètre (Fig. V.12.). Une diminution de la température de transition apparaît qui est surtout sensible pour les pressions les plus fortes .

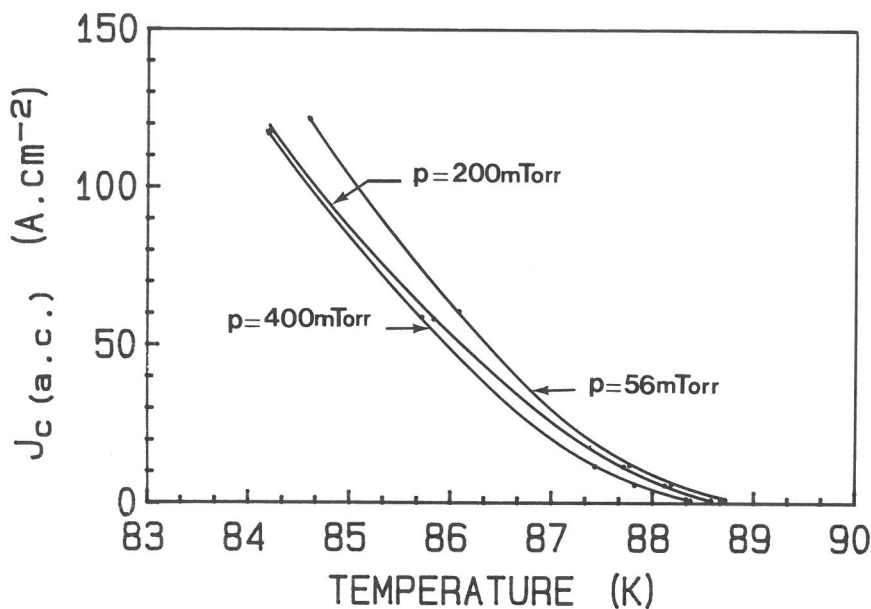


Figure V.12. : Influence de la pression totale sur l'évolution thermique de $J_c(a.c.)$
 (conditions opératoires : $CF_4 + 25\% O_2$, $Q_{CF_4} = 15,4 \text{ cm}^3.s^{-1}$,
 $P = 100W$, $t = 30 \text{ min.}$)

Simultanément, la teneur en fluor présent au sein de la céramique traitée décroît (Tableau V.13.).

Tableau V.13. :

Influence de la pression dans le réacteur sur la teneur en fluor présent dans une céramique traitée par un plasma $\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$ à débit de gaz injecté constant ($Q_{\text{CF}_4} = 15,4 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$).

Pression totale dans le réacteur	56 mTorr	200 mTorr	400 mTorr
Teneur en fluor dans l'échantillon (% atomique)	0,44	0,27	0,27
Nombre de mole d'atomes de fluor /mole de YBCO	0,057	0,035	0,035

Ce résultat peut s'expliquer par une diminution du taux de production de fluor atomique, P_F , dans le plasma. En effet, P_F est directement lié à la densité électronique du plasma n_e , à la densité de molécules CF_4 , N_O , et à la constante de vitesse de dissociation, k_d , par la relation [V.40.] :

$$P_F = n_e \times N_O \times k_d.$$

ou encore

$$P_F = n_e \times N_O \times \int_{\varepsilon_d}^{\infty} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sigma_d(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon$$

où m est la masse de l'électron, σ_d la section efficace de dissociation de CF_4 par impact électronique, ε l'énergie des électrons et $f_e(\varepsilon)$ la fonction de distribution en énergie des électrons.

n_e , N_O et k_d dépendent de la pression du plasma. Une élévation de pression conduit, en particulier, à une diminution de la densité n_e et de la constante k_d comme le montre le schéma de la figure V.14. En conséquence, le taux de production de fluor atomique, P_F , diminue au cours d'une élévation de pression de P_1 à P_2 . Il en résulte une diminution du flux de fluor atomique Φ_F arrivant à la surface de la céramique et donc une diminution de la teneur en fluor au sein de la céramique traitée.

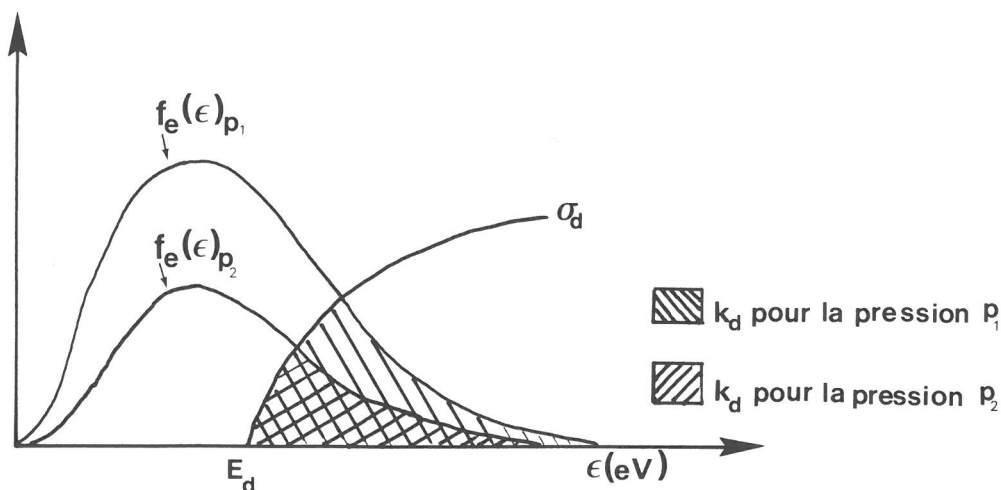


Figure V.14. : Schéma illustrant l'influence de la pression totale du plasma sur la constante de vitesse de dissociation k_d (cas où $P_1 < P_2$).

V.5.4. Influence du débit de CF_4 injecté

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'augmentation du débit de CF_4 injecté, Q_{CF_4} , dans le réacteur sur les propriétés supraconductrices de la céramique traitée. L'évolution thermique de $J_c(\text{a.c.})$ semble peu sensible à ce paramètre (Fig. V.15.).

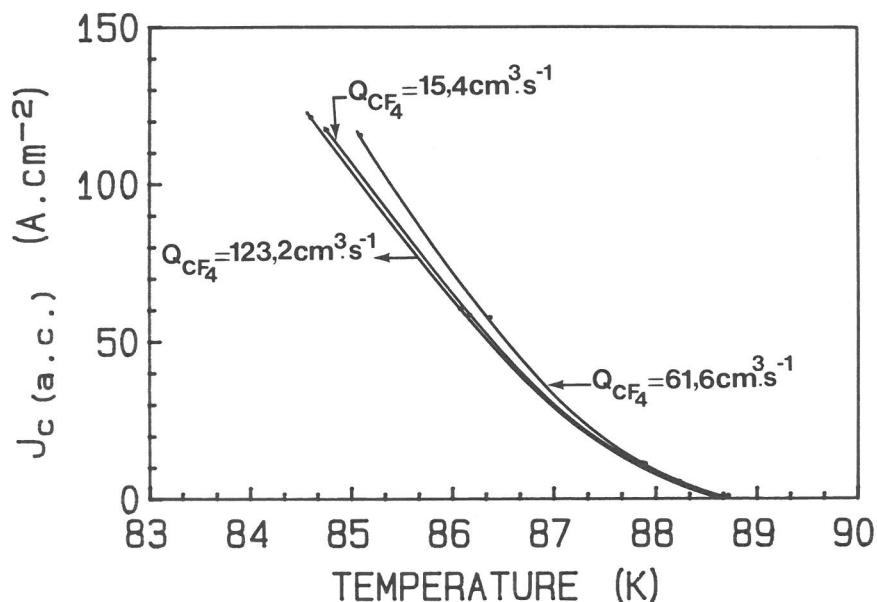


Figure V.15. : Influence du débit de CF_4 injecté dans le réacteur sur l'évolution thermique de $J_c(\text{a.c.})$
(conditions opératoires : $\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$, $P = 100\text{W}$,
 $t = 30 \text{ min.}$, la pression dépendant du débit Q_{CF_4}).

Simultanément la teneur en fluor présent au sein de la céramique traitée reste pratiquement constante quand le débit Q_{CF_4} augmente (Tableau V.16.).

Tableau V.16. :
Influence du débit de gaz, Q_{CF_4} , injecté dans le réacteur sur la teneur en fluor présent dans une céramique traitée par un plasma CF_4-O_2 .

Débit Q_{CF_4} ($cm^3.s^{-1}$)	15,4	61,6	123,2
Pression (mTorr)	56	225	415
Teneur en fluor dans l'échantillon (% atomique)	0,44	0,50	0,38
Nombre de mole d'atomes de fluor /mole YBCO	0,057	0,065	0,049

Dans le cas élémentaire d'un transport d'espèces neutres par diffusion, le bilan cinétique pour la concentration N_O de gaz injecté dans le réacteur s'écrit [V.38, 39.] :

$$\frac{Q_{CF_4}}{V} = N_O \left(k_d n_e + \frac{1}{t_r} \right)$$

où V est le volume du réacteur, k_d la constante de dissociation par impact électronique, t_r le temps de séjour. La concentration N_O d'espèces neutres et par conséquent P_F ($P_F = n_e \times N_O \times k_d$) devraient augmenter avec le débit de gaz injecté Q_{CF_4} . Toutefois l'élévation simultanée de pression dans le réacteur compense l'effet du débit Q_{CF_4} comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, ce qui peut expliquer la faible influence du débit sur les propriétés supraconductrices.

V.5.5. Influence du temps de traitement

L'évolution thermique de $J_c(a.c.)$ d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ traitée par voie plasma présente un comportement sensiblement différent selon le temps de traitement (Fig. V.17.). Pour des temps inférieurs à une heure, le traitement par voie plasma augmente considérablement les valeurs de $J_c(a.c.)$. En revanche pour des temps plus longs, la céramique présente une dégradation de ses propriétés supraconductrices. Une décroissance de la teneur en fluor est également observée (Tableau V.18.).

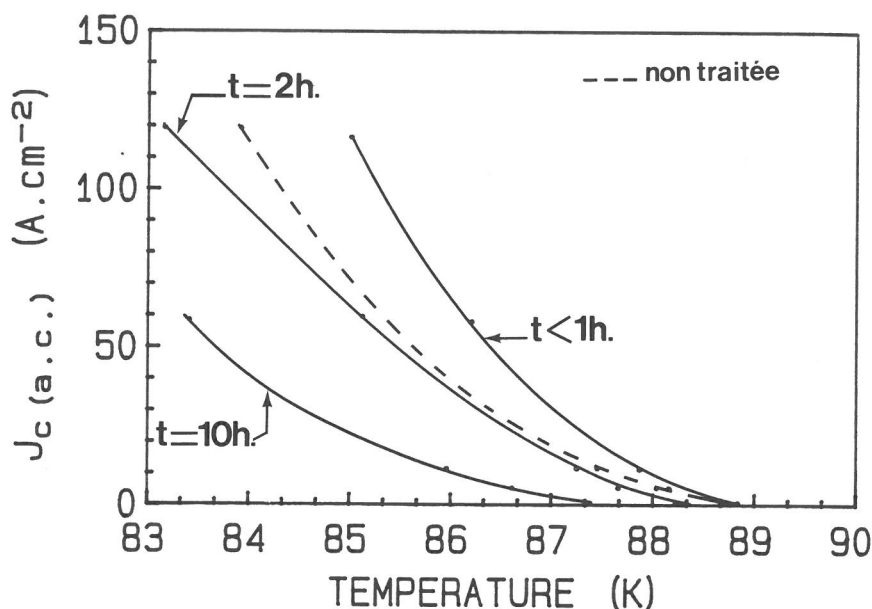


Figure V.17. : Influence du temps de traitement sur l'évolution thermique de $J_c(a.c.)$ de céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (conditions opératoires : $CF_4 + 25\% O_2$, $Q_{CF_4} = 15,4 \text{ cm}^3.s^{-1}$, $P = 100W$, $p = 56 \text{ mTorr}$).

En l'absence de régulation thermique, l'augmentation du temps de traitement s'accompagne d'une élévation de la température de l'échantillon. En conséquence, les résultats obtenus indiqueraient que la teneur en fluor au sein de la céramique diminue lorsque la température augmente. Cette évolution singulière a été associée à une énergie d'activation apparente négative déjà observée au cours de réactions entre un solide et un plasma [V.41-43.]. Toutefois, l'hypothèse suivante peut être proposée : le gaz carbonique provenant de l'addition de O_2 à CF_4 (eq(4) paragraphe V.5.2.) ou les produits de l'interaction du plasma avec la couche de pollution qui sont difficilement éliminables pourraient contaminer au cours du temps les joints de grains et de ce fait affecter le courant critique.

Tableau V.18. :
Influence du temps de traitement par voie plasma sur la teneur
en fluor présent dans la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Temps de traitement (h)	0,25	0,5	1	2	10
Teneur en fluor dans l'échantillon (% atomique)	0,38	0,44	0,42	0,35	0,13

V.5.6. Influence de la puissance de l'excitation radiofréquence

Un accroissement de la puissance entraîne nécessairement une augmentation de la densité électronique, donc du taux de production de fluor atomique et finalement de son flux, Φ_F . Toutefois, nous n'avons pas détecté d'influence significative de ce paramètre ($50 \leq P \leq 300 \text{ W}$) sur les propriétés supraconductrices des céramiques traitées. Ce résultat suggère que la réaction de fluoration n'est pas contrôlée par la concentration de fluor dans le plasma mais est limitée par les réactions de surface (diffusion dans le matériau ou réaction chimique de fluoration).

V.5.7. Conditions optimales du traitement de fluoration par voie plasma des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

L'étude systématique des différents paramètres expérimentaux nous a ainsi permis de déterminer les conditions d'optimisation de la densité de courant critique $J_c(\text{a.c.})$ des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ces conditions sont les suivantes :

- composition du mélange gazeux : $\text{CF}_4 + 25\% \text{ O}_2$
- débit d'entrée de CF_4 : $Q_{\text{CF}_4} = 61,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- pression du réacteur : $p = 225 \text{ mTorr}$
- durée du traitement : $t = 30 \text{ min.}$
- puissance de la radiofréquence : $50 \leq P \leq 300 \text{ W.}$

V.5.8. Mise en évidence de l'amélioration des propriétés supraconductrices d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée dans les conditions optimales

Les densités de courant critique J_c de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitées et non traitées ont été déterminées à 77 K par une méthode directe de courant pulsé. Ces mesures, effectuées en collaboration avec F. Weiss du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble, confirment l'influence favorable du traitement de fluoration par voie plasma ; celui-ci permet d'accroître la densité de courant critique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de 375 à 480 A.cm⁻².

Les courbes de susceptibilité alternative en champ faible présentent des transitions supraconductrices plus étroites et une dépendance en champ magnétique réduite (Fig. V.19.).

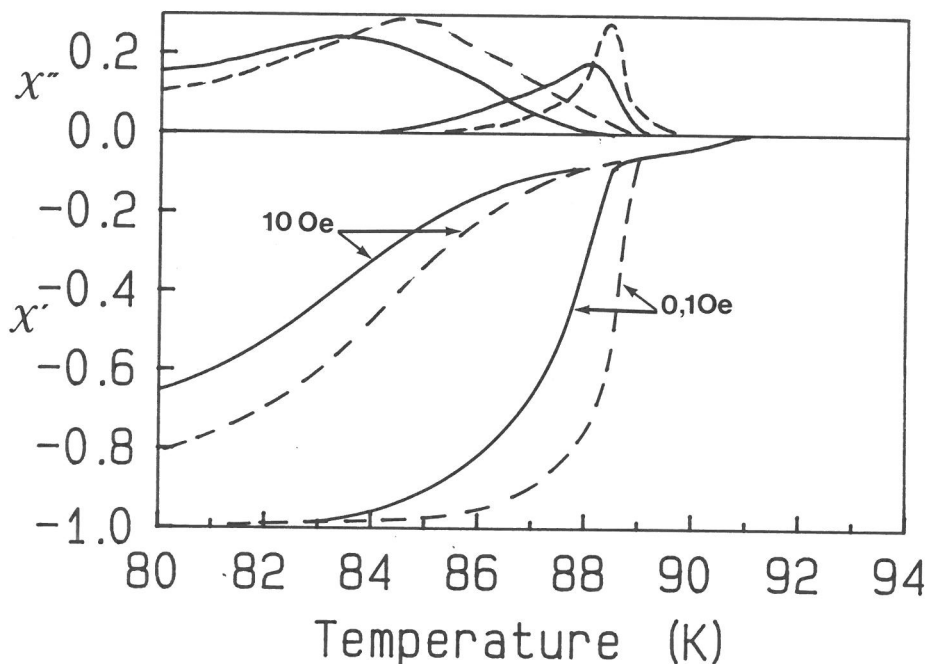


Figure V.19. : Dépendance en température et en champ magnétique de la susceptibilité alternative d'une céramique non traitée (—) et traitée (-----) dans les conditions optimales de plasma.

L'évolution des courbes de susceptibilité alternative nous conduit à rechercher le(s) mécanisme(s) à l'origine de l'amélioration de la densité de courant critique de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour pouvoir y répondre, il nous fallait dans un premier temps connaître la nature de l'interaction du plasma fluoré avec $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à la surface et au coeur de la céramique.

V.6. ETUDE DE L'INTERACTION DU PLASMA FLUORE AVEC UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

V.6.1. Etude de la répartition du fluor dans la céramique

Des analyses chimiques de la surface polie d'une fracture de céramique fluorée ont été effectuées à l'aide d'une microsonde électronique.

La figure V.20. représente un profil de concentration en fluor depuis la surface libre jusqu'au coeur de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée par voie plasma. Ce profil montre l'existence d'une quantité importante de fluor, au voisinage de la surface, sur environ 20 μm d'épaisseur. Au coeur du matériau, la quantité de fluor oscille autour d'un pourcentage atomique moyen de 0,5%.

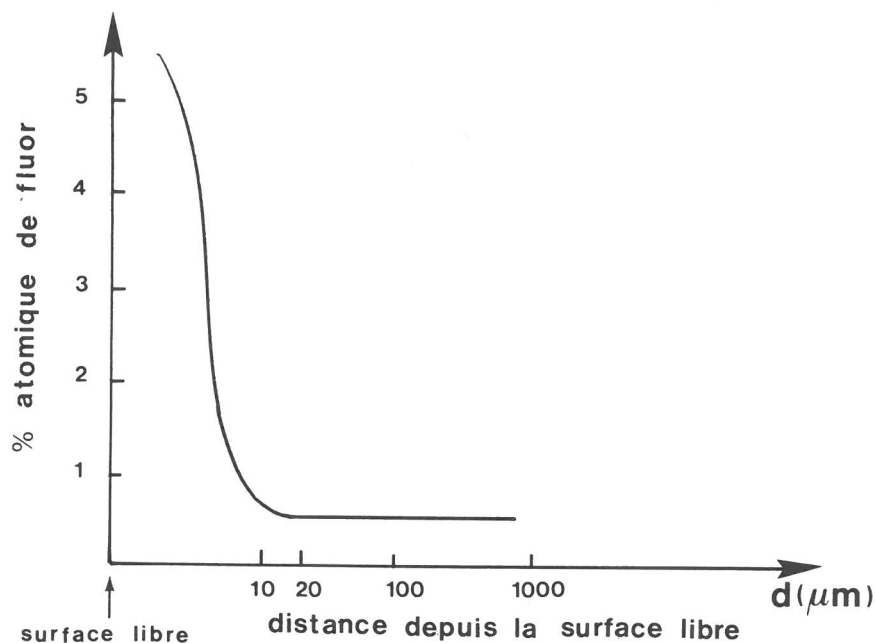


Figure V.20. : Profil de concentration en fluor depuis la surface libre jusqu'au coeur de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée par voie plasma.

Une étude de la répartition plus fine du fluor a été ensuite effectuée. Compte tenu du volume analysé en chaque point ($\approx 1 \mu\text{m}^3$), l'échantillon devait être constitué de grains dont la taille était supérieure à ce volume. C'est pourquoi, l'échantillon a été obtenu par frittage à 920°C pendant 15 h. conduisant à des grains d'environ 5 μm de diamètre ; le traitement de fluoration était identique à celui décrit au paragraphe V.5.7. Le profil de concentration en fluor représenté à la figure V.21. a été obtenu en effectuant 50 analyses successives en des points espacés de 1 μm . La répartition du fluor au coeur de la céramique apparaît homogène.

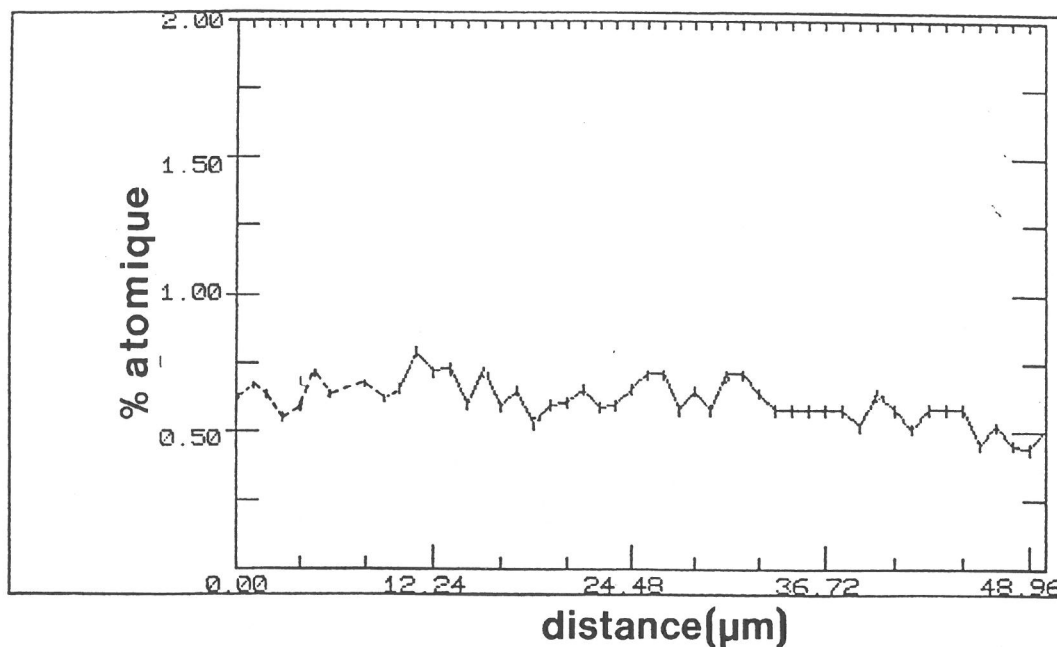


Figure V.21. : Profil de concentration en fluor au coeur d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée par voie plasma.

Une cartographie de l'élément fluor (Fig. V.22.) permet de visualiser la **localisation du fluor au coeur du matériau traité par voie plasma** ; cette cartographie indique que le fluor, bien qu'en faible quantité, est **présent à l'intérieur des grains et non pas seulement aux interfaces pore-grain** comme dans le cas du traitement par le fluor gazeux, où il formait une couche amorphe riche en fluor à la surface des grains (chapitre IV).

Le comportement des surfaces libres de la céramique doit donc être distingué de celui de l'intérieur. C'est pourquoi deux types d'analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées sur les céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitées. Dans tous les cas la surface analysée était de quelques dizaines de mm^2 sur une profondeur d'environ 80 Å.

Pour les analyses de type A, le faisceau incident était normal à une surface libre de la céramique ; l'information obtenue concernait alors la surface des grains en contact direct avec les espèces réactives pendant le traitement. Les analyses de type B étaient, elles, réalisées à l'aide d'un faisceau incident normal à une surface obtenue après abrasion mécanique de la céramique. L'information concernait alors la surface des grains situés au coeur de la céramique. Les spectres XPS ont subi un traitement numérique permettant de déconvoluer les pics trop voisins à l'exception de ceux du cuivre. Il est à noter qu'au cours de l'analyse XPS, la surface peut subir une réduction partielle rendant délicate l'interprétation des spectres du cuivre [IV.23.].

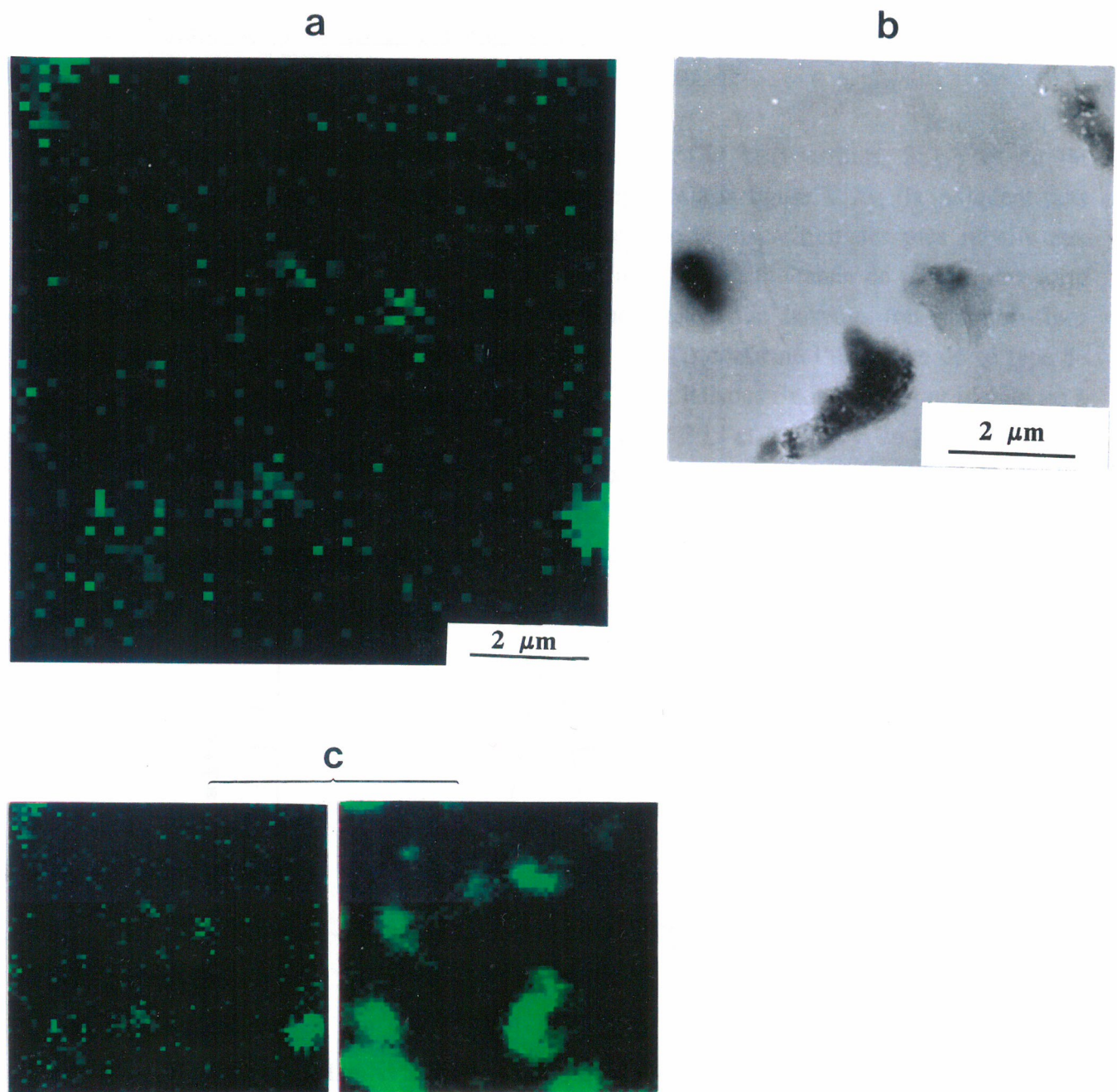


Figure V.22. :

- (a) Cartographie représentant la répartition du fluor au coeur d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée par voie plasma.
- (b) Image d'électrons secondaires de la zone analysée.
- (c) Cartographies représentant la répartition du fluor au coeur de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitées par voie plasma (à gauche) et par voie gazeuse (à droite).

V.6.2. Etude de l'interaction entre le fluor atomique (F^\bullet) et la surface libre d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Analyses de type A)

Les spectres XPS des niveaux électroniques 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone sont reportés à la figure V.23. Ils indiquent sans ambiguïté que le traitement par voie plasma entraîne la disparition des pics relatifs aux liaisons Y-OH et Ba-CO₃ (Fig. V.23.a.b.) et l'apparition simultanée de pics à plus forte énergie caractéristiques de liaisons plus ioniques telles que baryum (ou yttrium)-fluor (Fig. V.23.b.). Le spectre XPS du fluor 1s (Fig. V.24.) confirme l'existence de ce type de liaison caractérisée par le pic observé à 684,7 eV. Ces liaisons fluor-métal sont identiques à celles rencontrées dans les composés binaires YF₃ [IV.26.] et BaF₂ [IV.26.]. Le traitement par voie plasma contribue donc à former, en surface, une couche riche en fluor. L'épaisseur de cette couche, évaluée par spectrométrie d'électrons Auger sur un monocristal de YBa₂Cu₃O_{7- δ} traité par voie plasma CF₄ + 25% O₂ est d'environ 70 Å.

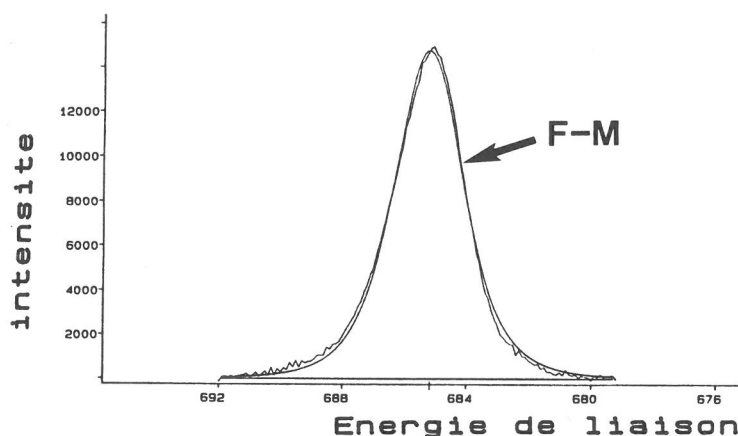


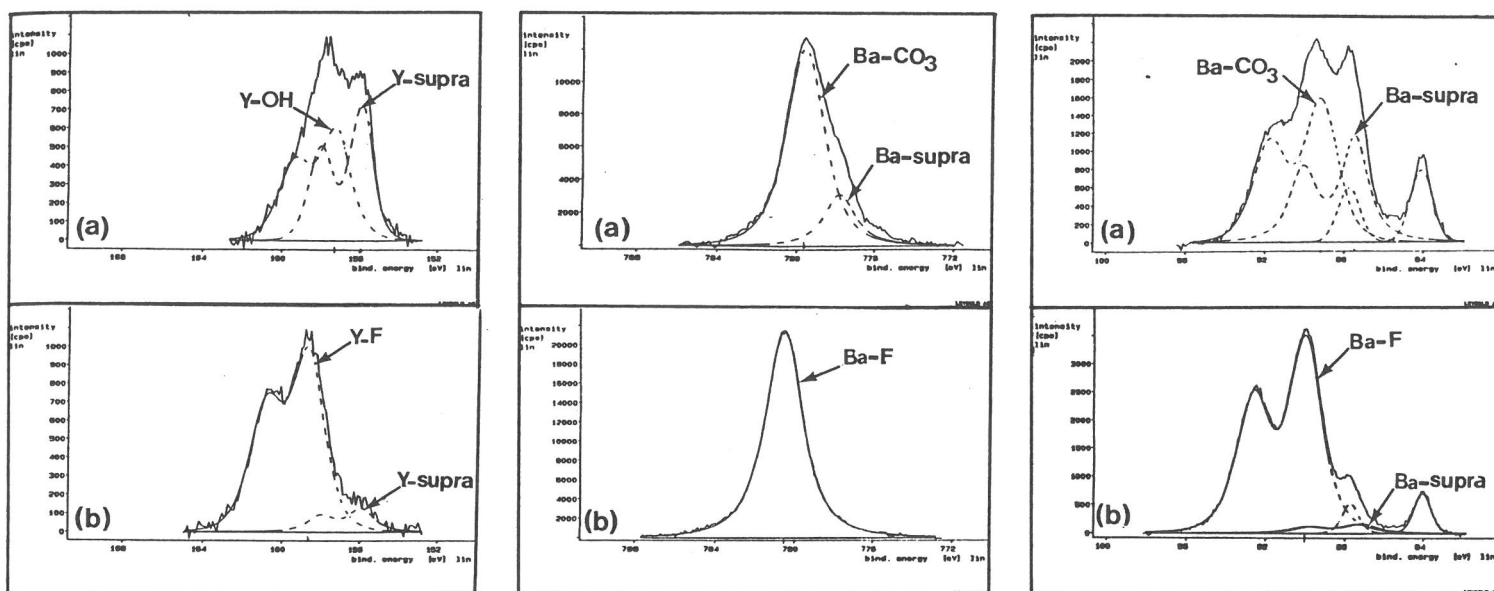
Figure V.24. : Spectre XPS du niveau 1s du fluor obtenu par analyse de la surface libre d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ traitée par voie plasma CF₄ + 25% O₂.

Le traitement par voie plasma élimine donc les groupements OH⁻ et (CO₃)²⁻ présents dans la couche de pollution à la surface des grains de la céramique de départ. A la différence du traitement par le fluor gazeux (Fig. IV.39.), ce traitement ne conduit pas à la présence d'espèces HF₂⁻ (absence du pic à 686,3 eV dans le spectre 1s du fluor) et à l'existence de liaison carbone-fluor (absence des pics à 689,8 eV et à 288,3 eV dans les spectres 1s du fluor et 1s du carbone respectivement). L'interaction entre le fluor atomique F^\bullet et la couche de pollution pourrait donc conduire à des produits volatils tels que COF ou COF₂ expliquant ainsi cette différence.

Y3d

Ba3d_{5/2}

Ba4d



O1s

C1s

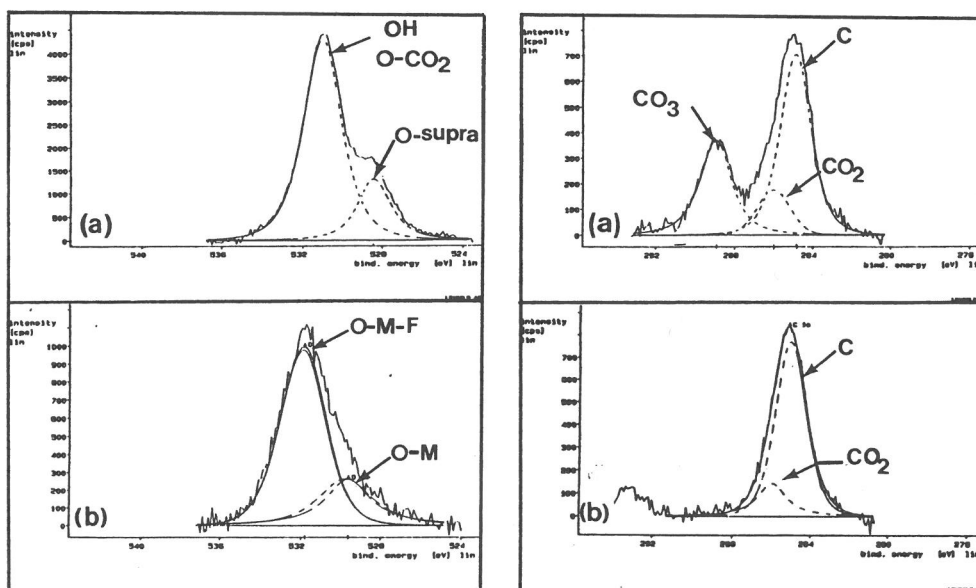


Figure V.23. : Spectres XPS des niveaux 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone obtenus par analyse de la surface libre d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avant (a) et après (b) traitement par voie plasma $\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$ (—) spectre expérimental et (- - - - -) pics résultant de la déconvolution.

Dans les spectres 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum (Fig. V.23.b.), l'intensité des pics à faible énergie de liaison liés à des atomes appartenant au réseau cristallin de la phase supraconductrice [IV.24, 25.] et que nous appellerons dans la suite "pics supraconducteurs" a considérablement diminué. Le traitement de fluoration par voie plasma contribuerait donc également à décomposer en surface la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O_{7-δ}. L'analyse semi-quantitative a révélé la présence d'un excès de baryum et d'un défaut de cuivre au sein de cette couche. Les spectres XPS de l'yttrium 3d et du baryum 3d_{5/2} et 4d ne présentent pas de pic à forte énergie comme ceux observés dans le cas du traitement de fluoration par voie gazeuse et qui pourraient correspondre, d'après l'hypothèse que nous avons proposée, à des liaisons yttrium (ou baryum)-fluor analogues à celles susceptibles d'exister dans les composés ternaires de type M_xCu_y^{III}F_z (M = Ba, Y) (paragraphe IV.5.3.c.). Si nous retenons cette hypothèse, ces résultats suggèrent alors qu'il n'existe pas d'espèce cuivre (+III) au sein de la couche riche en fluor. De ce fait, l'interaction entre le fluor atomique F[•] et la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O_{7-δ} serait différente de celle existant dans le cas du traitement par le fluor gazeux.

V.6.3. Etude de l'interaction entre le fluor atomique et la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O_{7-δ} (Analyses de type B)

La figure V.25. présente les spectres XPS des niveaux électroniques 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone de la surface des grains situés au coeur de la céramique. Ces spectres sont très semblables à ceux du matériau non traité.

Les pics relatifs aux liaisons Y-OH et Ba-CO₃ n'ont pas disparu. Le traitement par voie plasma n'élimine donc pas la totalité des groupements OH⁻ et (CO₃)²⁻ au coeur de la céramique. Par ailleurs, les "pics supraconducteurs" n'ont pas disparu. La quantité de fluor présent au coeur du matériau étant faible (0,5% at.), l'analyse XPS n'a pas permis de détecter la présence éventuelle d'une couche riche en fluor à la périphérie des grains ; toutefois, si celle-ci existait, elle ne devrait pas excéder 10 Å d'épaisseur (Annexe V). Son épaisseur serait donc de toute façon inférieure à celle de la couche correspondant à la dégradation atmosphérique (≈ 50-200 Å) ; ceci suggère qu'au coeur du matériau, le traitement de fluoration par voie plasma ne décompose pas la phase supraconductrice.

En revanche, un déplacement d'environ 0,2 eV du "pic supraconducteur" vers les fortes énergies de liaison a été systématiquement observé dans les spectres XPS des niveaux 1s de l'oxygène (Fig. V.26.), 3d_{5/2} du baryum (Fig. V.27.) et 3d de l'yttrium (Fig. V.28.). L'énergie du pic correspondant à la dégradation atmosphérique n'étant pas modifiée par le traitement par voie plasma, ces déplacements ne peuvent pas être attribués à

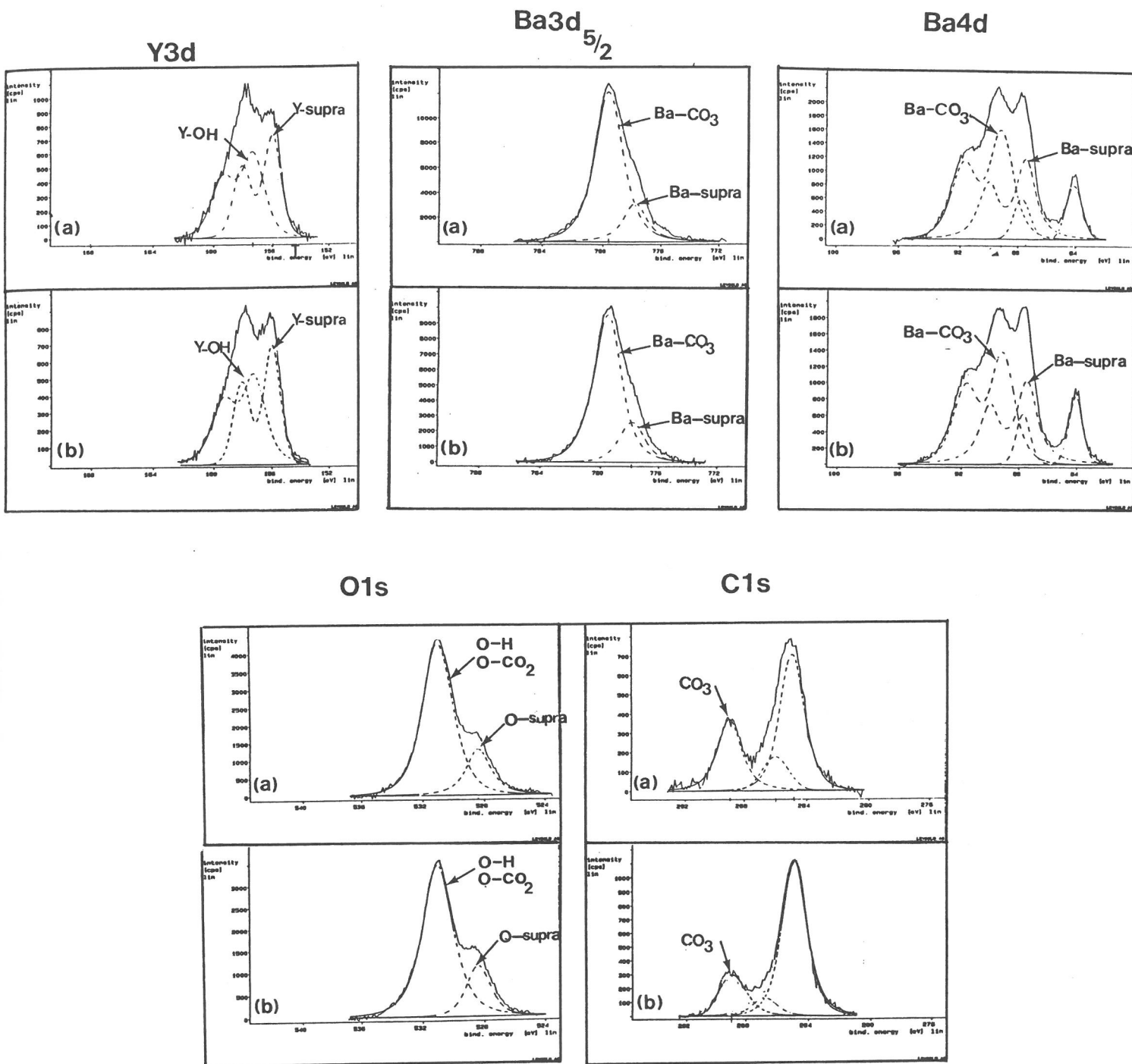


Figure V.25. : Spectres XPS des niveaux 3d de l'yttrium, 3d_{5/2} et 4d du baryum, 1s de l'oxygène et 1s du carbone obtenus par analyse de la surface des grains situés au coeur d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ} avant (a) et après (b) traitement par voie plasma CF₄ + 25% O₂ (—) spectre expérimental et (- - - - -) pics résultant de la déconvolution.

un effet de charge. L'hypothèse suivante peut être proposée pour expliquer le déplacement d'environ 0,2 eV du "pic supraconducteur" vers les fortes énergies de liaison dans le spectre 1s de l'oxygène : elle consiste à considérer l'existence de liaisons fluor-métal au sein du composé supraconducteur. Le caractère ionique de la liaison fluor-métal aurait pour effet de renforcer la covalence de la liaison métal-oxygène au sein du composé et par voie de conséquence d'accroître l'énergie de liaison des niveaux de coeur de l'oxygène.

Ces déplacements correspondent à une modification de l'état d'oxydation de la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Un tel effet a déjà été observé par Myhra et Healy [V.44.] après des recuits à 400°C sous pression partielle d'oxygène. L'analyse chimique par le sel de Mohr d'un matériau traité par voie plasma $\text{CF}_4 + \tau\% \text{O}_2$ a montré un accroissement de la concentration en " Cu^{3+} " même pour $\tau = 0$ (cas où CF_4 est pur). Ce résultat indique clairement que l'effet du plasma est oxydant. A la différence de Myhra et Healy, nous observons en plus un déplacement de 0,2 eV sur le spectre XPS du niveau 3d de l'yttrium (Fig. V.28.). Ce résultat suggère une hypothèse selon laquelle l'environnement de l'yttrium serait lui aussi affecté par le traitement de fluoration par voie plasma CF_4 .

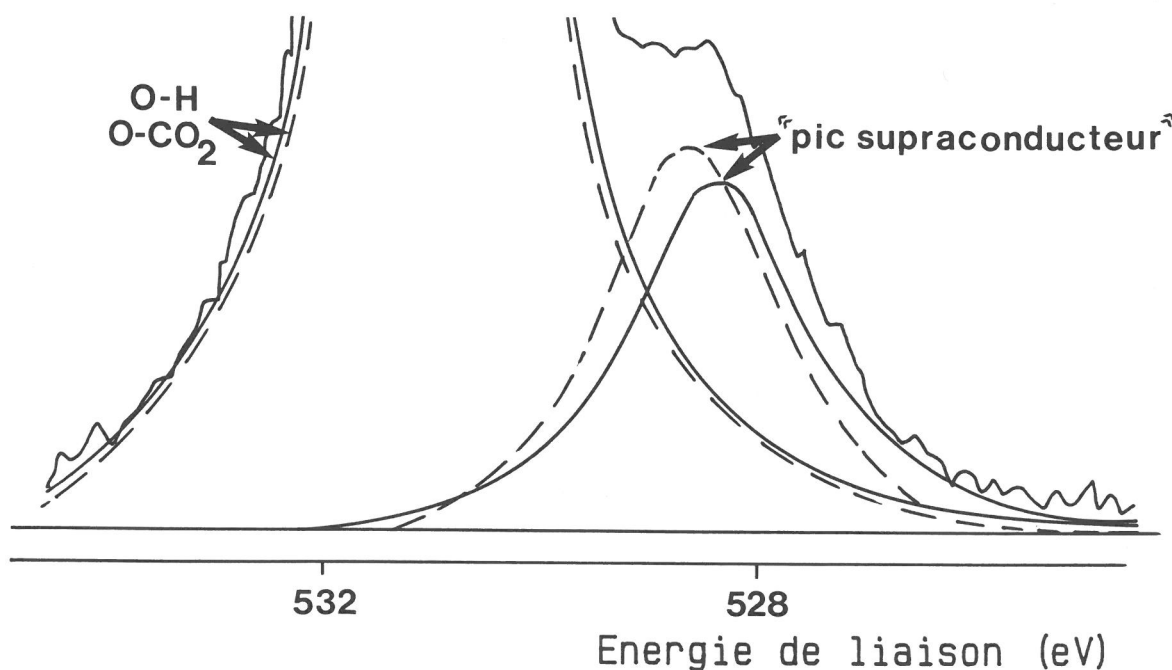


Figure V.26. : Déconvolution des spectres XPS du niveau 1s de l'oxygène observés avant (—) et après (- - - - -) traitement par voie plasma (CF_4 pur).

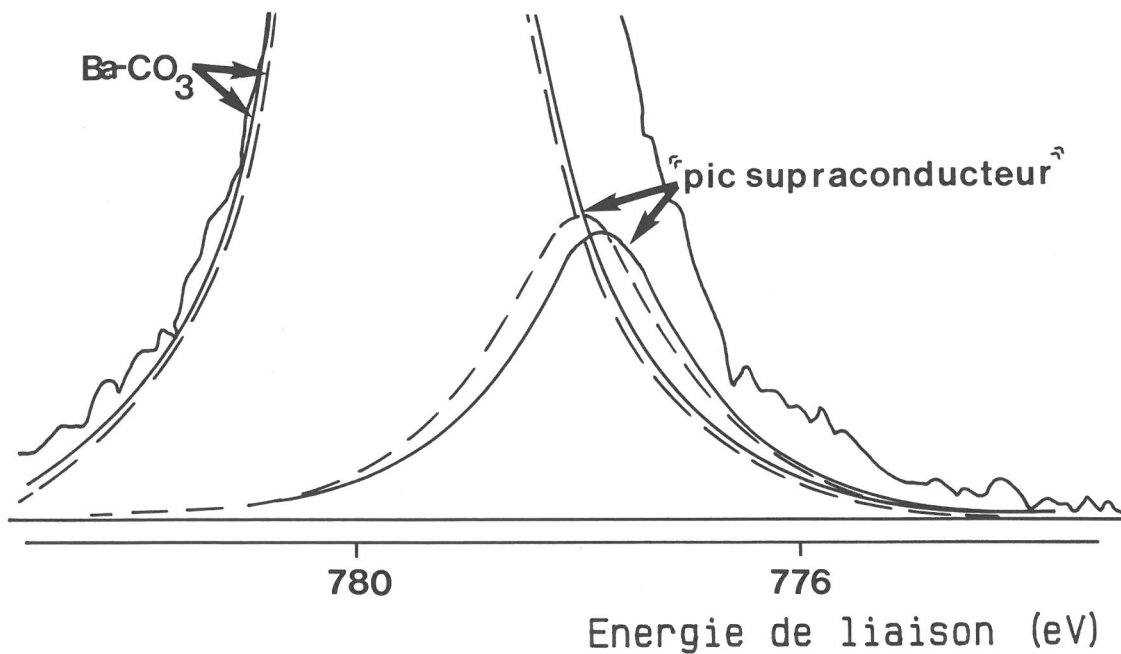


Figure V.27. : Déconvolution des spectres XPS du niveau $3d_{5/2}$ du baryum observés avant (—) et après (- - - - -) traitement par voie plasma (CF_4 pur).

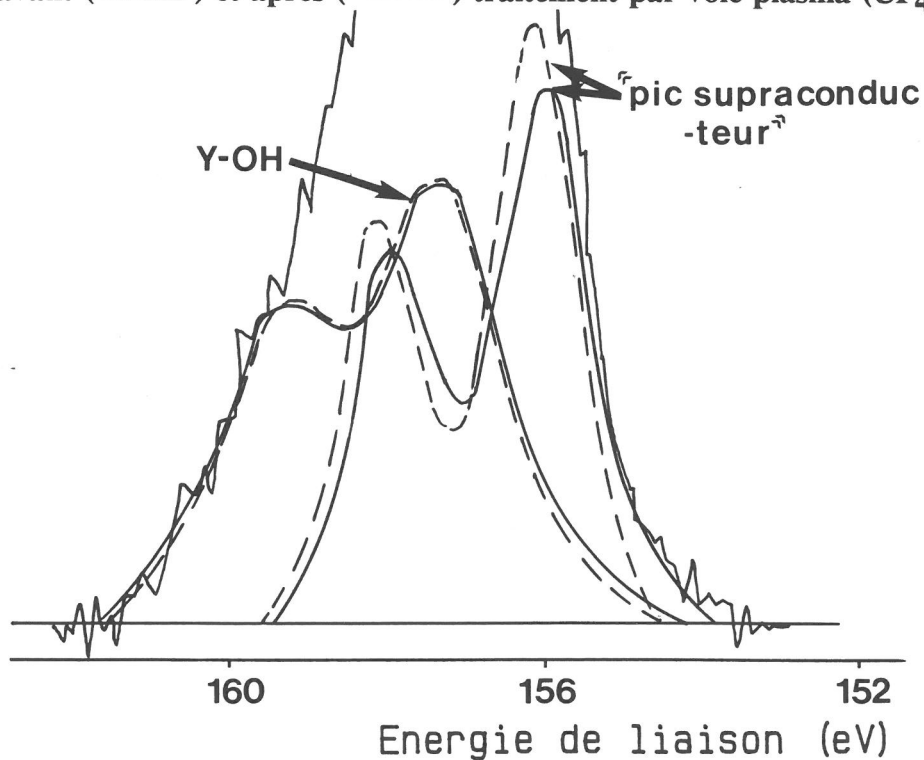


Figure V.28. : Déconvolution des spectres XPS du niveau $3d$ de l'yttrium observés avant (—) et après (- - - - -) traitement par voie plasma (CF_4 pur).

V.6.4. Hypothèse d'un mécanisme de fluoration par plasma fluoré

- A la surface du matériau

Le flux de fluor atomique F^\bullet est suffisamment important pour décomposer totalement la couche de pollution en une couche riche en fluor. L'interaction entre le plasma fluoré et la surface libre de la céramique pourrait conduire à des produits volatils tels que COF ou COF_2 et à une décomposition en surface de la phase supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Cette couche de 70 Å d'épaisseur ne contiendrait toutefois pas de cuivre (+III).

- Au coeur du matériau

Le flux de fluor atomique F^\bullet qui diffuse jusqu'au coeur du matériau, via la porosité interconnectée, est probablement trop faible pour que la formation d'une couche superficielle contenant du fluor ait lieu à l'interface pore-grain. En effet, à la surface des grains situés au coeur du matériau, l'analyse XPS n'a pas permis de détecter une couche riche en fluor d'épaisseur supérieure à 10 Å. **Le traitement de fluoration par voie plasma ne conduit donc pas à une décomposition de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ au coeur du matériau** où il existe toutefois une faible quantité de fluor (0,5% at.), mise en évidence par microsonde électronique (Fig. V.21, 22.).

L'augmentation du taux de " Cu^{3+} " mise en évidence par dosage par le sel de Mohr (Tableau V.10.) indique que le fluor F^\bullet engendre une oxydation de la phase supraconductrice du fait de la réaction $F^\bullet + 1e^-(YBa_2Cu_3O_{7-\delta}) \rightarrow F^-$. L'interaction entre le plasma fluoré et la phase supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pourrait conduire à la formation de liaisons fluor-métal au sein même de cette phase. L'oxygène atomique O^\bullet , présent en quantité non négligeable au sein d'un plasma $CF_4 + 25\% O_2$ (Fig. V.9.) pourrait également participer à l'oxydation de la phase supraconductrice.

- Les conditions opératoires (température, pression, durée...) du traitement de fluoration par voie plasma diffèrent considérablement de celles du traitement de fluoration par voie gazeuse. Par ailleurs le fluor atomique F^\bullet , qui est l'espèce active prépondérante dans un plasma CF_4-O_2 est beaucoup plus réactif que le fluor gazeux F_2 . Le traitement de fluoration par voie plasma est comparé à celui par voie gazeuse au Tableau V.29.

Tableau V.29. :**Comparaisons entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse.**

Traitement de fluoration (conditions optimales)	Espèces actives	Epaisseur de la couche riche en fluor		Interactions avec la couche de pollution		Interactions avec la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
		surface	coeur	surface	coeur	
Voie plasma	F^\bullet	70 Å	? ($\leq 10\text{Å}$)	décomposition totale (produits volatils ?)	pas de décomposition totale	pas de décomposition à coeur oxydation et liaisons fluor-métal
Voie gazeuse	F_2	300 Å	300 Å	décomposition totale (espèces HF_2^- et liaisons C-F)	décomposition totale (espèces HF_2^- et liaisons C-F)	décomposition partielle en une couche riche en fluor contenant Cu(+III)

V.7. ORIGINES DE L'AMELIORATION DE LA DENSITE DE COURANT CRITIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ APRES TRAITEMENT PAR VOIE PLASMA $\text{CF}_4\text{-O}_2$

V.7.1. Introduction

Nous avons voulu tout d'abord nous assurer que le plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$ affectait réellement la totalité de la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et non pas uniquement une couche de faible épaisseur en surface. Pour ce faire, des polissages successifs ont été réalisés sur une même céramique traitée par voie plasma. L'évolution thermique de $J_{c(a.c.)}$ déterminée après chaque érosion n'a pas révélé d'inhomogénéité de comportement au coeur du matériau (Fig. V.30).

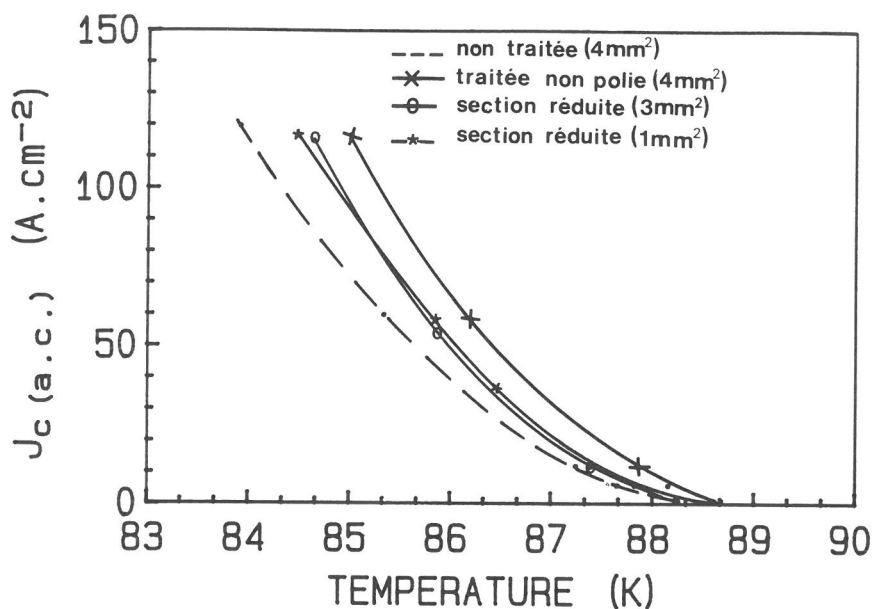


Figure V.30. : Influence de l'érosion d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ traitée par voie plasma CF_4-O_2 sur ses propriétés supraconductrices.

V.7.2. Oxydation de la céramique traitée par voie plasma

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre II, le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est susceptible de perdre de l'oxygène sous l'effet d'une élévation de température ou d'une diminution de pression partielle d'oxygène. Ce phénomène s'accompagne généralement d'une dégradation des propriétés supraconductrices. Dans les conditions de traitement par voie plasma, la céramique s'échauffe dans une enceinte maintenue sous une faible pression partielle d'oxygène ($P_{O_2} < 10^{-4}$ atm.) ; c'est pourquoi il nous est apparu essentiel de vérifier si, en l'absence d'atmosphère fluorée, ces conditions étaient à même d'occasionner une dégradation sensible des propriétés de l'échantillon. Pour ce faire, des plasmas d'oxygène pur ont été utilisés dans des conditions identiques à celles mises en place lors du traitement par voie plasma CF_4-O_2 ($Q_{O_2} = 61,6 \text{ cm}^3 \cdot s^{-1}$, $P = 100 \text{ W}$, $p = 225 \text{ mTorr}$, $t = 30 \text{ min}$). La caractérisation par susceptibilité alternative de la céramique (Fig. V.31.) montre que le traitement dans un plasma de O_2 pur conduit à un élargissement de la transition magnétique et donc à une dégradation des propriétés supraconductrices sans doute liée à une perte d'oxygène. Ce comportement, contraire à celui observé dans le cas de plasmas à base de CF_4 , confirme l'hypothèse selon laquelle l'oxydation du matériau et l'amélioration de ses propriétés supraconductrices seraient principalement imputables à l'action du fluor atomique F^\bullet .

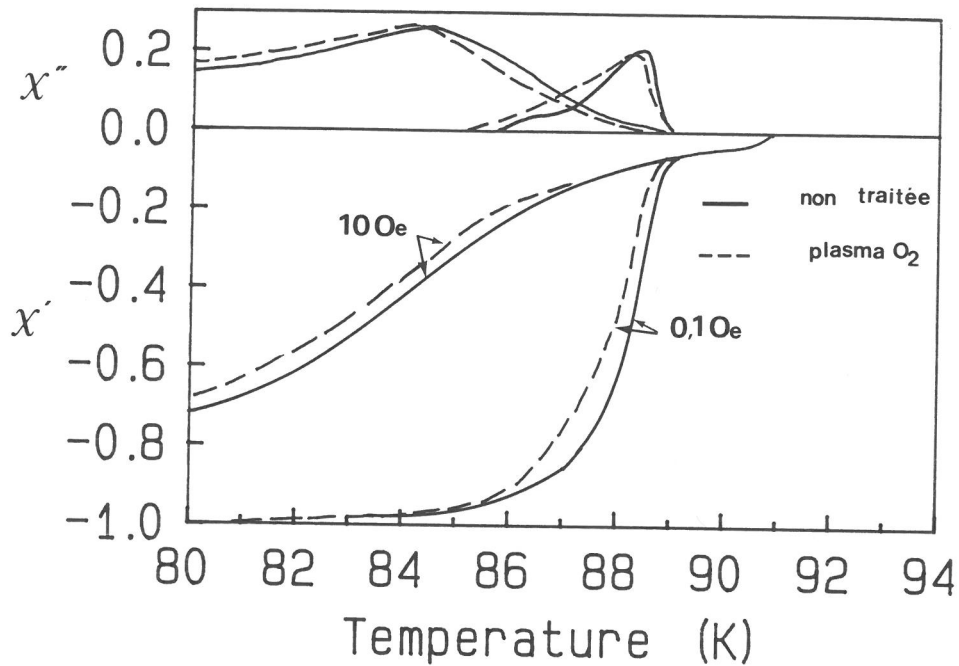


Figure V.31. : Influence d'un traitement par voie plasma O_2 pur sur l'évolution thermique de la susceptibilité alternative d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

L'évolution avec la température de la résistivité électrique d'une céramique traitée par voie plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$ est présentée à la figure V.32.

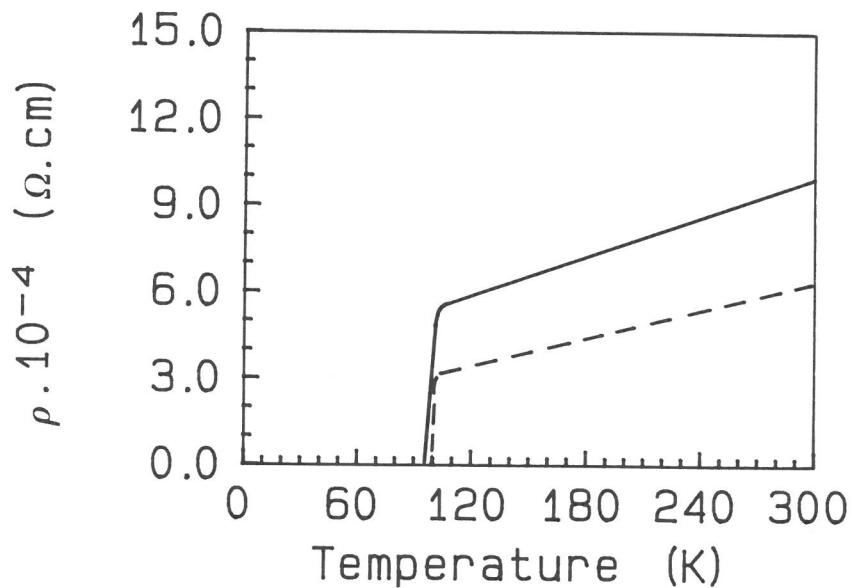


Figure V.32. : Evolution thermique de la résistivité électrique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avant (—) et après (- - - - -) traitement par voie plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$.

Les résultats reportés au tableau V.33. indiquent d'une part que la largeur de transition ΔT_c et que la résistivité à 300 K diminuent et d'autre part que la température critique augmente.

Tableau V.33. :

Influence d'un traitement de fluoration par voie plasma CF_4-O_2 sur diverses caractéristiques supraconductrices d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

	Avant traitement par voie plasma CF_4-O_2	Après traitement par voie plasma CF_4-O_2
ΔT_c (K)	3,6	2,1
$\rho_{300K}(\Omega.cm)$	13.10^{-4}	8.10^{-4}
T_c (K)	90,8	92

V.7.3. Renforcement de l'ancrage des vortex

Dans les céramiques supraconductrices non texturées à valeur de T_c élevée, il est généralement admis que les faibles valeurs de J_c observées ont pour origine la présence de nombreuses jonctions faibles et le manque de centres d'ancrage de petite taille (défauts atomiques). D'après Goodmann et al. [I.18.], la présence d'une grande quantité de lacunes d'oxygène contribuerait à renforcer l'ancrage des vortex.

Ces pièges de petite taille sont associés à une situation d'ancrage dite faible. Un mécanisme de piégeage collectif des vortex peut aussi apparaître quand le nombre des pièges est très grand. Un modèle décrivant l'ancrage collectif et impliquant des défauts de taille atomique a été développé dans les années 70 par Larkin et Ovchinnikov [V.45.].

Le traitement de fluoration par voie plasma d'une céramique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ conduit à la présence de fluor au coeur du matériau. L'amélioration de la densité de courant critique observée pourrait résulter de la présence des ions F^- qui sont à même de constituer des défauts de petite taille susceptibles d'être impliqués dans un mécanisme d'ancrage collectif.

CONCLUSIONS

L'étude de la fluoration d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par l'intermédiaire d'un plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$ a montré que **ce type de traitement améliore la densité de courant critique (J_c) du matériau.**

A la différence du traitement de fluoration par voie gazeuse, ce nouveau procédé mis en oeuvre au laboratoire, permet de traiter avec simplicité et sécurité un nombre important de céramiques de grands volumes.

Les paramètres expérimentaux influent notablement sur les propriétés supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les conditions conduisant à une densité de courant critique optimale sont :

- composition du plasma : $\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$.
- faible pression totale et fort débit d'entrée Q_{CF_4} .
- durée du traitement $t < 60$ min.

Elles correspondent à des quantités maximales de fluor atomique au sein du plasma et de fluor au sein du matériau.

L'étude de l'interaction entre l'espèce active du plasma, à savoir le fluor atomique F^\bullet , et la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été réalisée par spectrométrie des photoélectrons X (XPS). Elle a permis de montrer que **le traitement de fluoration par voie plasma ne décompose pas la phase supraconductrice au coeur du matériau** et qu'une faible quantité de fluor s'y trouve localisée. Ce résultat suggère que le **fluor atomique F^\bullet serait à même d'engendrer une oxydation de la phase supraconductrice** et de conduire à des liaisons fluor-métal au sein de ce matériau. L'amélioration de la densité de courant critique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traitée par voie plasma pourrait donc avoir au moins deux origines :

- l'oxydation de la phase supraconductrice par les espèces actives du plasma (principalement F^\bullet).
- la présence au coeur du matériau de fluor susceptible de constituer des défauts permettant l'ancrage des vortex.

A la différence du traitement de fluoration par voie gazeuse, ce type de traitement ne permet pas d'éliminer au coeur du matériau la couche de pollution présente aux interfaces solide-pore. Cet effet n'affecte que la surface de la céramique où une couche riche en fluor de 70 Å d'épaisseur est présente à la surface des grains. Celle-ci devrait constituer une protection efficace contre les agents atmosphériques (H_2O et CO_2).

REFERENCES

- V.1. J.W. Coburn, H.F. Winters
J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391 (1979).
- V.2. E. Kay, J.W. Coburn, A. Dilks
Plasma Chemistry IV - Topics in Current Chemistry **94**, (1980)
- V.3. J.W. Coburn
Plasma chemistry and plasma processing **2**, 1 (1982).
- V.4. N.G. Einspruch, D.M. Brown
Microstructure Science, Vol. 8 - Plasma processing for VLSI.
Academic Press (1984).
- V.5. D.W. Hess
In Microelectronic materials and processes,
Ed. R.A. Levy Kluwer Academic-Press **10** , 459 (1989).
- V.6. D.M. Manos, D.L. Flamm
Academic Press (1989).
- V.7. M.M. Millard
Techniques and Applications of Plasma Chemistry, New York (1974).
- V.8. M. Shen
J. Macromol. Sci. Chem. **A10** (1976).

- V.9. D.T. Clark, A. Dilks, D. Shuttleworth
Polymer Surfaces, London (1980).

- V.10. H. Yasuda
Academic Press, New York (1978).

- V.11. P.K. Tien, G. Smolinsky, R.J. Martin
Appl. Opt. **11**, 637 (1972).

- V.12. T. Wydeven, R. Kubadhi
Appl. Opt. **15**, 132 (1976).

- V.13. J.C. Dubois, M. Gazard, A. Zann
J. Appl. Phys. **47**, 1270 (1976).

- V.14. G.J. Sprokel
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **42**, 223 (1977).

- V.15. H. Bui, H. Carchano, D. Sanchez
Thin Solid Films **13**, 207 (1972).

- V.16. H.F. Winters, M. Inokuti
Phys. Rev. A **25**, 1420 (1982).

- V.17. J.H. Zaat
Ann. Rev. Mater. Sci. **13**, 9-42 (1983).

- V.18. J. Durant
E.N.S.C. Montpellier.
- V.19. Chemical Dry Etching System CDE-IV
Tokuda Seisakusho, Ltd, Kawasaki, Japan.
- V.20. R.L. Bersin, M. Singleton
USP 3, 879, 597.
- V.21. A.R. Reinberg
Electrochem. Soc. Symp. Ser. 91 (1976).
- V.22. N. Hosokawa, N. Matsuzaki, T. Asamaki
Japan J. Appl. Phys. 2, 435 (1974).
- V.23. G.C. Schwartz, L.B. Zielinski, T. Schopen
Electrochem. Soc. Symp. Ser., 122 (1976).
- V.24. J.A. Bondur
J. Vac. Sci. Technol. 13, 1023 (1976).
- V.25. M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, J. Margot-Chaker, G. Sauvé
CIPG 89 - Antibes (1989).
- V.26. K.R. Ryan, I. C. Plumb
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 6, 231 (1986).

- V.27. G. Gousset, M. Touzeau, M. Vialle, C.M. Ferreira
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 189 (1989).
- V.28. I.C. Plumb, K.R. Ryan
Plasma Chemistry and Plasma Processing 6, 205 (1986).
- V.29. S. Venkatesan, I. Trachtenberg, T. Edgar
J. Electrochem. Soc. 137, 2280 (1990).
- V.30. L.E. Kline
IEEE Trans. Plasma Science P 5-14, 145 (1986)..
- V.31. K.R. Ryan, I.C. Plumb
Plasma Chemistry and Plasma Processing 10, 207 (1990).
- V.32. G. Turban
Interactions plasma froid-matériaux. -Ed. C. Lejeune
Les éditions de physique, 79 (1988).
- V.33. T.D. Mantei
J. Electrochem. Soc. 130, 1958 (1983).
- V.34. K. Suzuki, K. Ninomiya, S. Nishimatsu, S. Okudaira
J. Vac. Sci. Technol. B3, 25 (1985).
- V.35. A.W. Adamson
J. Wiley (1990).

- V.36. C.J. Mogab
J. Electrochem. Soc. **124**, 1262 (1977).
- V.37. S.J. Park, C.P. Sun, J.T. Yeh and al.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **68**, 65-70 (1986).
- V.38. G. Turban
Thèse d'Etat, Nantes (1981).
- V.39. N. Mutsukara, G. Turban.
Vacuum **39**, 579 (1989).
- V.40. A.T. Bell
J. Macromol. Sci. Chem. **A10** (3), 369 (1976).
- V.41. R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Illuzzi
J. Appl. Phys. **61** (8), 2754-62 (1987).
- V.42. D.E. Ibbottson, J.A. Mucha, D.L. Flamm.
Proceedings of the 6th International Symposium on Plasma Chemistry.
(ISPC-6) Montreal, 588 (1983).
- V.43. E. Kay
International Conference on Metallurgical Coatings.
Los Angeles (1985).
- V.44. P.C. Healy, S. Myhra and al.
Philosophical Magazine B **58**, 3, 257-270 (1988).

- V.45. A.I. Larkin, Y.N . Ovchinnikov
J. Low Temp. Phys. **34**, 409 (1979).

CHAPITRE VI

Echanges Solide-Liquide

Origine et Développement de la Texturation d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

- 1 - Introduction : de la céramique frittée au matériau texturé.
- 2 - Elaboration d'un matériau texturé de composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par solidification lente.
- 3 - Microstructure des matériaux texturés.
- 4 - La texturation : origine et développement.
- 5 - Caractérisation des propriétés supraconductrices des matériaux texturés : corrélations microstructure-propriétés.
- 6 - Densités de courant critique des matériaux texturés.

VI.1. INTRODUCTION : DE LA CERAMIQUE FRITTEE AU MATERIAU TEXTURE

L'analyse critique des différents facteurs à l'origine des faibles densités de courant critique mesurées dans le cas des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Chapitre I) a conduit à envisager la texturation comme moyen d'améliorer les performances de ces matériaux. En effet, une structure constituée de grains alignés faiblement désorientés les uns par rapport aux autres doit permettre de réduire le nombre des jonctions les plus faibles et d'en diminuer l'effet. Le passage par une phase liquide, proposé dès 1988 par Jin et al [I.6.] s'est avéré être une méthode performante de texturation dans la mesure où la vitesse de croissance cristalline selon les axes [100] et [010] est beaucoup plus rapide que celle observée selon [001].

La connaissance du diagramme de phase $1/2 \text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$, bien qu'encore très partielle, a notablement progressé ces dernières années.

La figure VI.1. reproduit l'un de ces diagrammes de phases [IV.8.] où "x:y:z" désigne la phase pure correspondant à la formule chimique $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_k$. Cette notation sera utilisée par la suite.

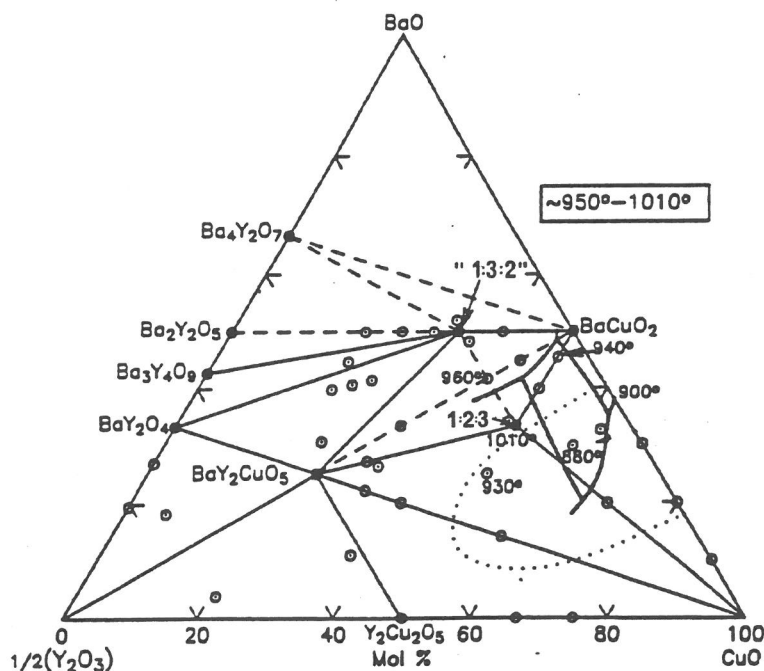


Figure VI.1. : Diagramme de phases du système ternaire $1/2 \text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ obtenu sous air.

Un domaine d'équilibre entre le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (noté 1:2:3) et une phase liquide a été mis en évidence. La représentation pseudo-binaire température-composition reportée à la figure VI.2. correspond à une coupe du diagramme ternaire suivant l'axe $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/3\text{BaCuO}_2, 2\text{CuO}$ signalé à la figure VI.1.

Cette coupe a l'avantage de montrer l'existence de la décomposition péritectique du composé 1:2:3. Elle doit toutefois être utilisée avec circonspection dans la mesure où les équilibres reportés ne sont pas réellement invariants dans les conditions envisagées ici (qui sont celles d'un mélange ternaire).

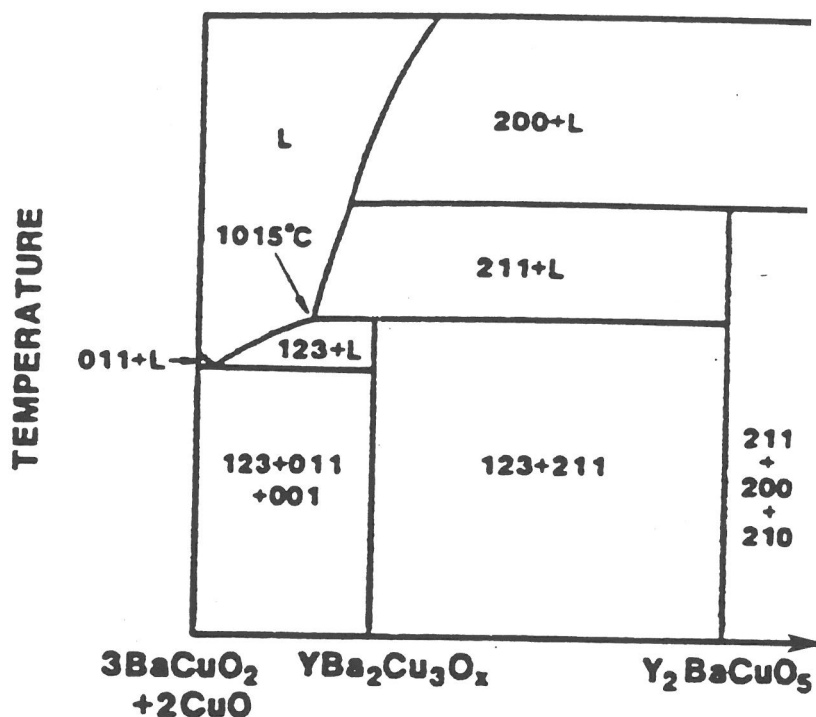
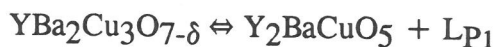


Figure VI.2. : Représentation température-composition du pseudo-binaire $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/3\text{BaCuO}_2, 2\text{CuO}$ obtenu sous air [VI.1.].

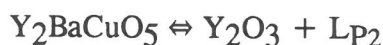
L'examen de ces diagrammes de phases montre que le composé 1:2:3 présente une fusion non congruente. Une première décomposition péritectique, P_1 , se produit sous air à 1015°C et sous oxygène vers 1040°C .

Elle conduit à la coexistence de la phase Y_2BaCuO_5 , notée 2:1:1, et souvent mentionnée sous le nom de phase verte, et du liquide de composition L_{P1} riche en baryum et en cuivre, selon l'équilibre :



La phase Y_2BaCuO_5 présente également une fusion non congruente. Sa température de décomposition péritectique, P_2 , est de l'ordre de 1270°C sous air. A cette

température, il y a coexistence de Y_2BaCuO_5 avec des particules solides de Y_2O_3 et du liquide de composition Lp_2 . :



La température au-dessus de laquelle la fusion complète du matériau est observée, pour une stoechiométrie correspondant à 1:2:3 n'est pas connue avec exactitude.

Nous avons choisi d'étudier les phénomènes associés à la texturation qui se produit naturellement au cours de la cristallisation lente d'un mélange partiellement fondu de composition voisine de 1:2:3 en l'absence de gradient de température notable.

VI.2. ELABORATION D'UN MATERIAU TEXTURE DE COMPOSITION $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION LENTE

VI.2.1. Préparation de la préforme

Les matériaux supraconducteurs texturés à base de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été obtenus à partir de la fusion partielle de barreaux de composition 1:2:3 ou voisine de celle-ci, préparés selon le protocole schématisé à la figure VI.3.

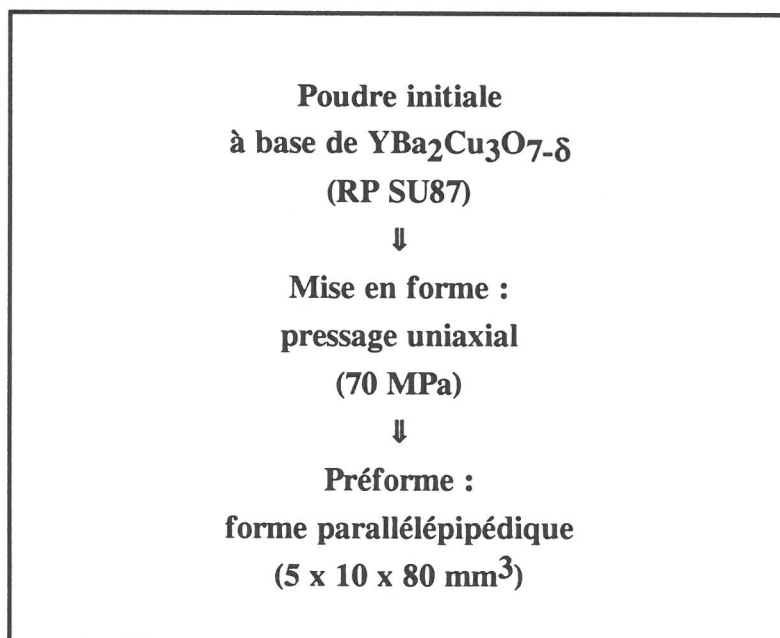


Figure VI.3. : Préparation des échantillons utilisés pour la texturation (préforme).

VI.2.2. Support de l'échantillon

Pellerin et al. [I.9.] ont étudié l'influence de la nature du support : MgO monocristallin, Al_2O_3 ou Y_2O_3 polycristallins, sur l'établissement de la texturation. L'oxyde d'yttrium paraissait particulièrement approprié car il ne pollue pas l'échantillon déjà riche en yttrium. La taille des domaines correctement texturés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenus sur des supports céramiques de ce type est de l'ordre de plusieurs millimètres ; elle est nettement supérieure à celle observée dans le cas de MgO ou de Al_2O_3 . Toutefois, la quantité de phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenue est plus faible que dans le cas d'un support monocristallin de MgO ; une partie de la phase liquide est en effet absorbée par l'oxyde d'yttrium plus ou moins poreux.

Un support continu n'a pas été envisagé afin de limiter l'absorption de liquide dans ces céramiques poreuses (compacité égale à 0,70) lors du passage à la fusion partielle et de diminuer les éventuelles contraintes entre le support et l'échantillon au cours du refroidissement.

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi d'utiliser 6 petits barreaux de Y_2O_3 frittés pendant 5 h. à 1460°C et disposés comme indiqué à la figure VI.4.

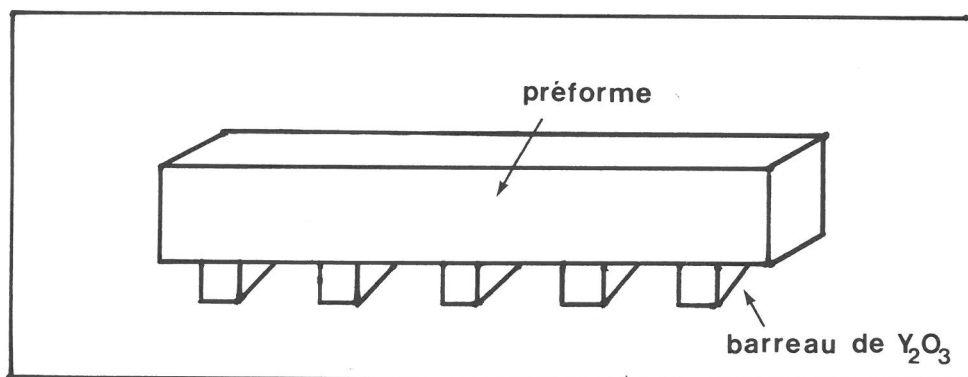


Figure VI.4. : Schéma représentant la disposition de la préforme sur 6 barreaux frittés de Y_2O_3 pendant le traitement de texturation.

VI.2.3. Traitement thermique de texturation

Le four tubulaire utilisé pour la solidification ne présentait pas de gradient thermique axial. En revanche, il existait un gradient radial de 1 à $2^\circ\text{C}.\text{cm}^{-1}$. La figure VI.5. présente le cycle thermique utilisé. Il est analogue à celui proposé par Wicker et al. [I.4.].

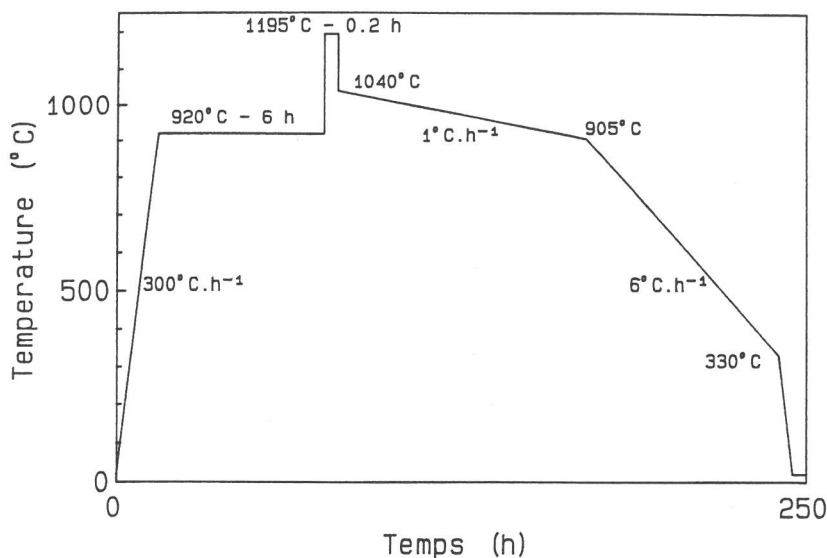


Figure VI.5. : Cycle thermique adopté lors du traitement de texturation sous courant d'oxygène.

Réalisé entièrement sous courant d'oxygène (1 l.h^{-1}), il comporte quatre étapes importantes :

1. La préforme est frittée à 920°C pendant 6 h. afin d'assurer une rigidité satisfaisante à l'échantillon.
2. L'échantillon est porté très rapidement à 1195°C puis refroidi à 1040°C . Il est maintenu au total pendant 20 minutes au-dessus de la température de l'équilibre péritectique (1040°C sous oxygène). Cette étape conduit à la disparition de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et à la coexistence de la phase Y_2BaCuO_5 et d'un liquide riche en baryum et en cuivre. Jin et al. [I.6.] ont montré la nécessité de chauffer au voisinage de 1200°C pour éliminer complètement $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vraisemblablement du fait de la cinétique trop lente de la décomposition de la phase 1:2:3 au voisinage de la température péritectique (1040°C). Cette partie du traitement thermique doit être de courte durée afin de limiter la réaction entre le liquide et le support.
3. L'étape suivante a pour objectif la cristallisation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Salama et al. [VI.2.] ont montré que la cinétique de la réaction de type péritectique $2:1:1 + \text{liq} \rightarrow 1:2:3$ était lente ; l'échantillon est donc refroidi très lentement (1°C.h^{-1}) depuis 1040°C jusqu'à 905°C , température au-dessous de laquelle aucun liquide ne peut plus coexister avec le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous O_2 .
4. La dernière étape a pour objet d'optimiser la teneur en oxygène du matériau. Elle consiste en un refroidissement très lent de l'échantillon (6°C.h^{-1}) de 905 à 330°C , sous balayage d'oxygène pur. En opérant ainsi, la formation de fissures au cours de la transition quadratique-orthorhombique est minimisée.

Selon ce procédé, onze jours sont nécessaires à l'élaboration d'un barreau de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturé. Compte tenu du grand nombre de paramètres mis en jeu (composition de la poudre de départ, températures de palier, vitesses de refroidissement, nature de l'atmosphère gazeuse, nature du support utilisé, ...), l'étude exhaustive de tous les phénomènes influençant la texturation pourrait faire l'objet d'une thèse à elle seule ! Moins ambitieux, nos travaux ont essentiellement consisté à suivre l'influence de la composition de la poudre de départ sur la microstructure de ces matériaux, les autres paramètres d'élaboration ayant été choisis à partir de considérations prenant en compte l'état de l'art.

VI.2.4. Matériaux élaborés

Les divers échantillons texturés étudiés diffèrent essentiellement par leur composition initiale : $1:2:3 + \tau\%$ molaire de CuO-BaCuO_2 ($0 \leq \tau \leq 10$). Les matériaux de type A, B et C ont été refroidis lentement selon le cycle thermique présenté à la figure VI.5. Le matériau D, a, quant à lui, subi une trempe à partir de 980°C (Tableau VI.6.).

Nous avons utilisé un lot de poudre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fourni par Rhône-Poulenc et référencé SU87 (paragraphe IV.2.1.a.), et l'oxyde de cuivre de chez Prolabo. BaCuO_2 a été, quant à lui, obtenu par réaction à l'état solide entre BaCO_3 et CuO .

Tableau VI.6. :
Matériaux texturés étudiés

TYPE	A	B	C	D
Composition de la poudre de départ	1:2:3	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3 + 10% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2
Refroidissement	Standard	Standard	Standard	Trempe à partir de 980°C

VI.3. MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX TEXTURES

VI.3.1. La texture

La composition de la poudre de départ influe sur la microstructure des matériaux obtenus, comme nous le verrons ultérieurement.

Toutefois, ces modifications ne sont pas suffisantes pour en affecter les caractéristiques générales qui sont décrites dans ce paragraphe. Un matériau texturé à base de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est typiquement constitué de plaquettes parallèles de phase 1:2:3 et d'inclusions de phase verte (Fig. VI.7.).

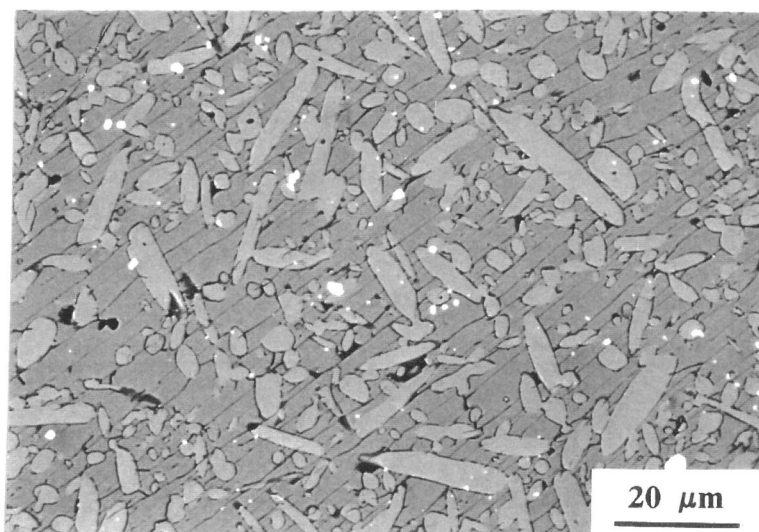


Figure VI.7. : Microstructure typique d'un matériau texturé à base de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (matériau de type A).

VI.3.1.a. Mise en évidence de la texturation

L'orientation cristallographique préférentielle des plaquettes a été mise en évidence à l'aide de figures de pôles (paragraphe III.2.2.) réalisées sur les surfaces libres d'un matériau de type B. Cette étude a été effectuée en collaboration avec D. Chateignier du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble.

La figure de pôles de l'ensemble (006), (020) et (200) représentée à la figure VI.8. montre une orientation préférentielle. Ces trois pôles sont en effet caractéristiques du trièdre $(\vec{a};\vec{b};\vec{c})$, vu selon la grande diagonale du pseudocube $(\vec{a};\vec{b};\vec{c}/3)$ de la maille cristallographique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; cette direction, normale au plan d'observation de l'échantillon correspond à l'axe [331].

La figure de pôles (113) (Fig. VI.9.) confirme que l'axe [331] se trouve pratiquement sur la normale au plan constituant la surface de l'échantillon. L'angle compris entre 4 et 12° observé dans ce cas entre l'axe [331] et la normale au plan de la surface de l'échantillon est d'environ 5°. Le second pôle visible sur la figure VI.9. correspond à la raie homologue de type $[\bar{3}31]$.

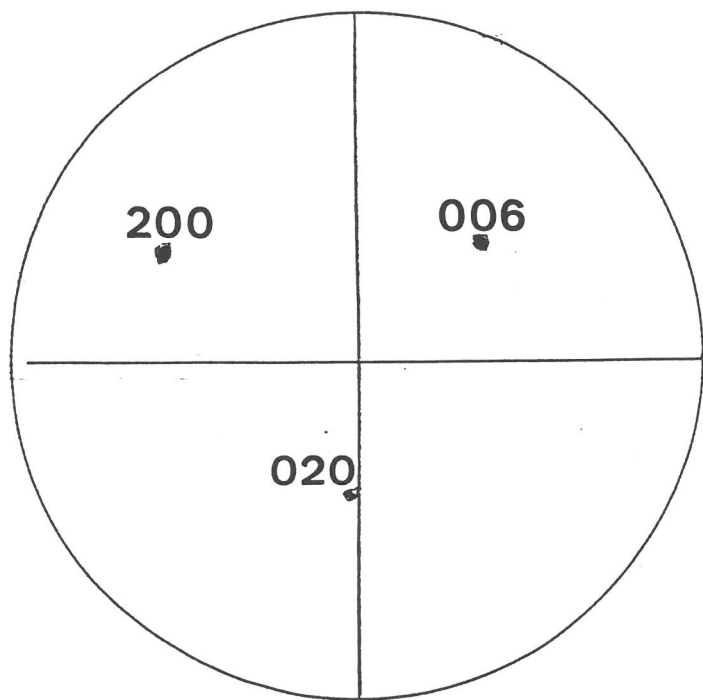


Figure VI.8. : Figure de pôles de l'ensemble (200), (006) et (020) d'une surface libre d'un matériau de type B.

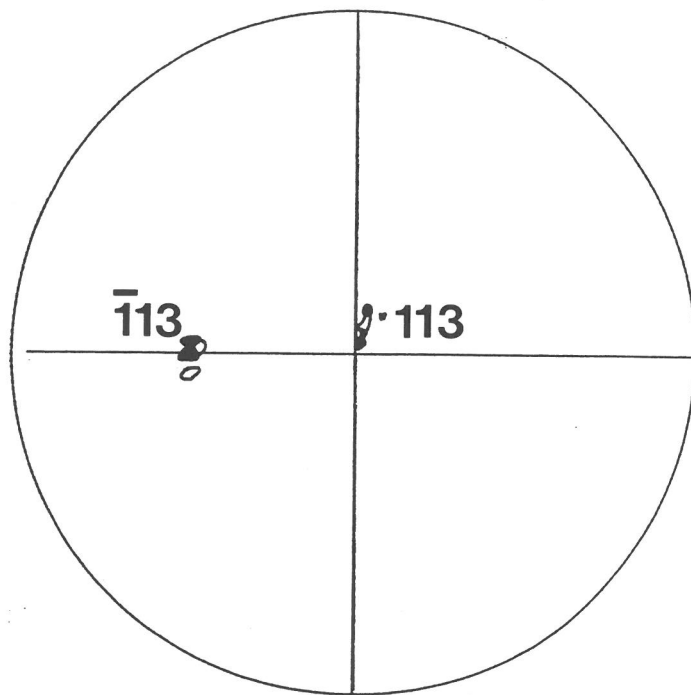


Figure VI.9. : Figure de pôles (113) montrant le très faible angle entre l'axe [331] et la normale à la surface de l'échantillon (matériau de type B).

Les orientations des différentes surfaces étudiées sont représentées sur le schéma d'ensemble d'un matériau de type B (Fig. VI.10.). Les directions normales à ces surfaces sont très proches des axes cristallographiques [331] ou parfois [301]. De plus, l'orientation préférentielle est conservée tout au long d'une face.

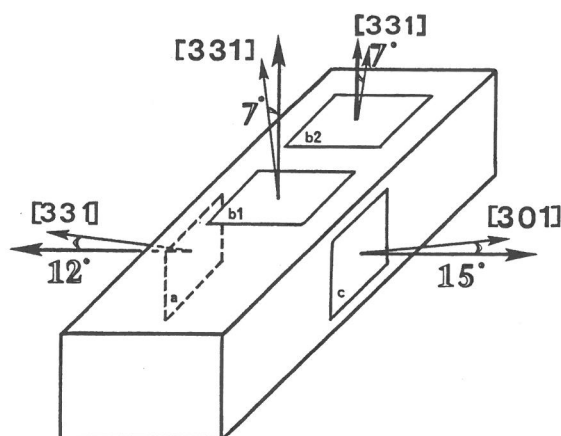


Figure VI.10. : Schéma d'ensemble d'un matériau de type B montrant les directions cristallographiques normales aux surfaces libres.

VI.3.1.b. Les domaines texturés

L'observation par microscopie électronique à balayage de l'ensemble de la surface d'un matériau révèle qu'en fait celui-ci est constitué d'une mosaïque de domaines texturés de plusieurs mm^2 (Fig. VI.11.). La taille de ces domaines varie avec la composition initiale du matériau : elle est de l'ordre de plusieurs dizaines de mm^2 dans le cas d'un matériau de type A ; en revanche, elle n'excède pas quelques mm^2 en présence d'ajout de CuO et de BaCuO_2 (matériaux de type B ou C). Ces domaines présentent une désorientation aléatoire des axes [100] ou [010].

La nature des jonctions entre ces domaines est complexe. On y distingue indifféremment soit un simple changement dans la direction de croissance cristalline (Fig. VI.12.), soit la présence de phases secondaires telles que CuO ou BaCuO_2 , soit l'existence de porosité (Fig. VI.11.).

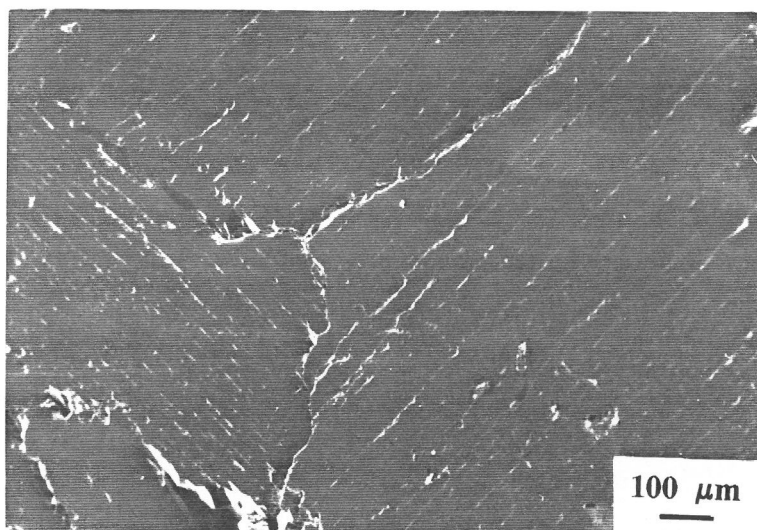


Figure VI.11. : Domaines texturés d'orientation différente (matériau de type B).

L'existence de ces domaines fortement désorientés qui sont séparés les uns des autres par des jonctions souvent très imparfaites doit contribuer fortement à diminuer le courant critique du barreau texturé.

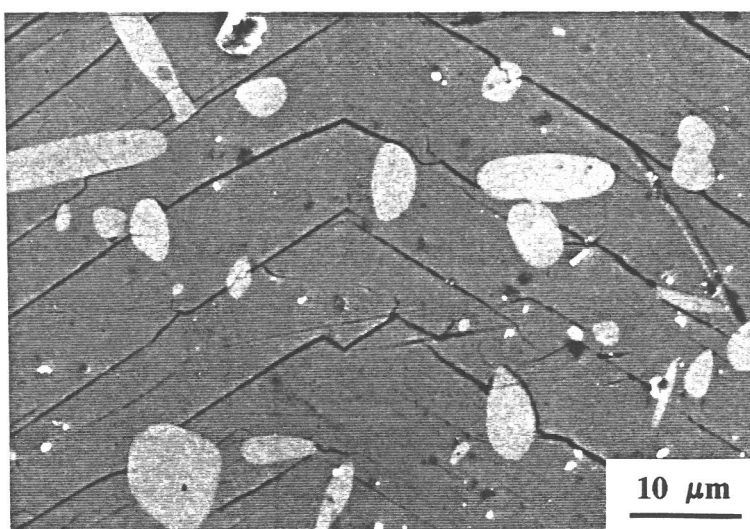


Figure VI.12. : Domaines texturés fortement désorientés (115°) (matériau de type A).

VI.3.1.c. Les plaquettes

Chaque domaine texturé apparaît constitué d'un ensemble de plaquettes parallèles séparées, en surface du moins, par des "fissures"* plus ou moins équidistantes (Fig. VI.13.).

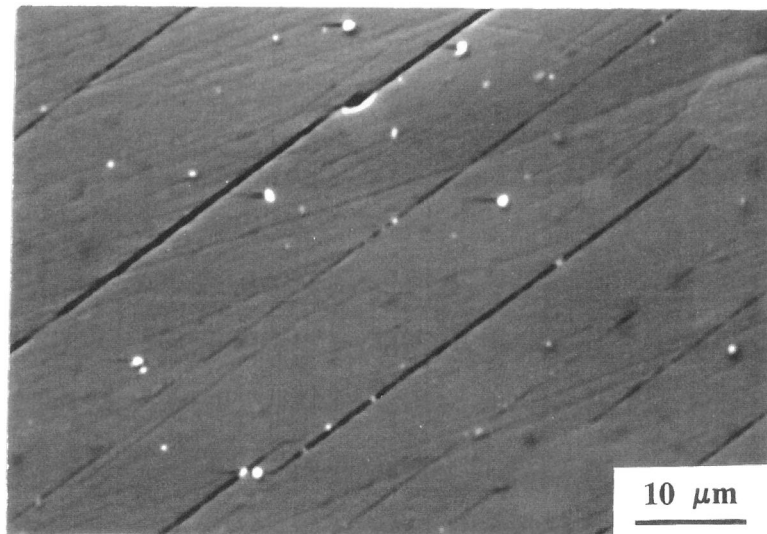


Figure VI.13. : Microstructure caractéristique d'un domaine texturé (matériau de type A).

Bien que des observations par microscopie électronique à balayage aient montré que les "fissures" sont discontinues dans le plan de coupe et peu profondes perpendiculairement à ce plan (Fig. VI.14.), les plaquettes se clivent facilement indiquant par là même une faible cohésion interplaquette. L'étude par diffraction des rayons X d'un plan de clivage montre que celui-ci correspond au plan (001) (Fig. VI.15.).

** Remarque : Nous appellerons l'espace entre deux plaquettes du terme générique de fissure pour respecter la nomenclature habituellement utilisée. Toutefois, en l'absence de preuve indiquant qu'elles sont réellement le résultat de contraintes mécaniques au sein du matériau, nous y ajouterons des guillemets. Nous verrons ultérieurement (paragraphe VI.4.1.) qu'une autre hypothèse peut être formulée pour expliquer leur origine.*

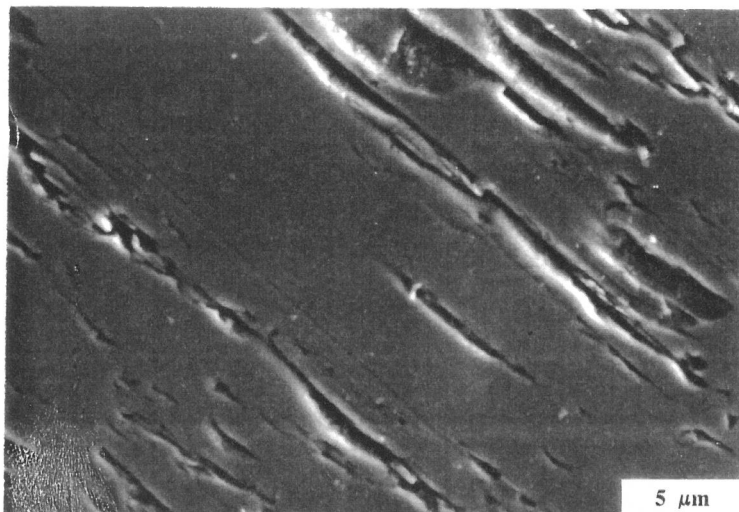


Figure VI.14. : "Fissures" parallèles discontinues et peu profondes au coeur d'un matériau texturé de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (matériau de type A).

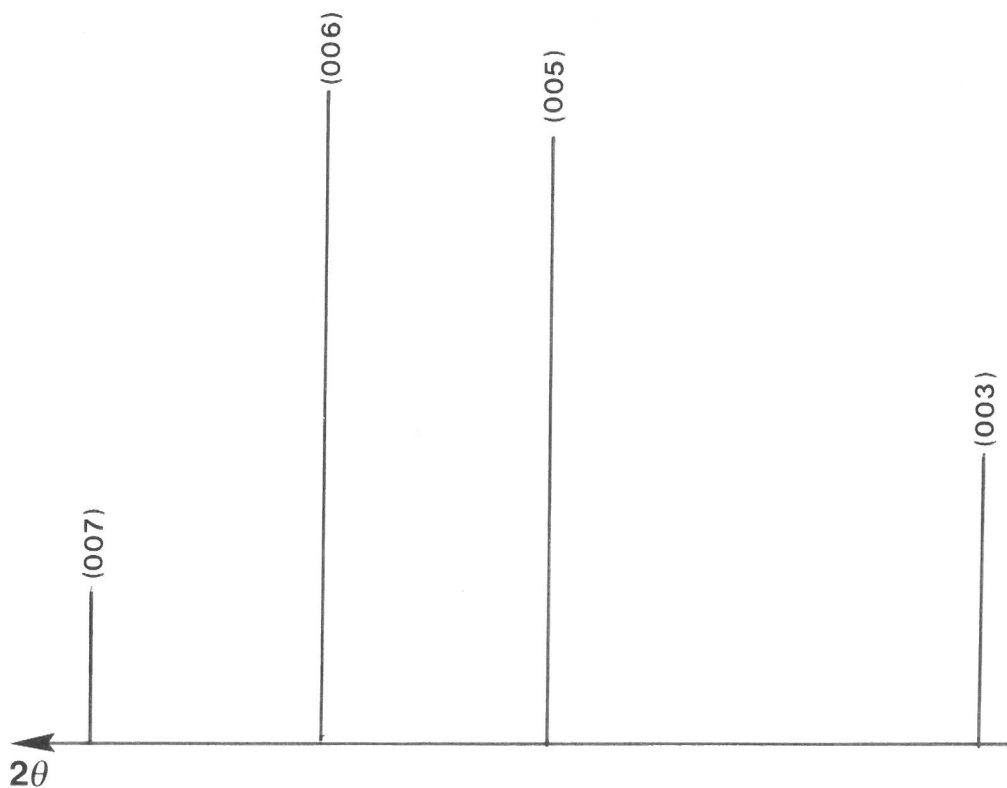


Figure VI.15. : Diffractogramme de la surface clivée d'une plaquette (matériau de type C).

La détermination de l'épaisseur des plaquettes à partir d'une simple observation est délicate. En effet, non seulement elles sont délimitées par un réseau principal de "fissures" parallèles souvent discontinues et plus ou moins équidistantes (Fig. VI.16.) mais des "fissures" beaucoup moins larges sont également visibles au sein de ces plaquettes (Fig. VI.17.).

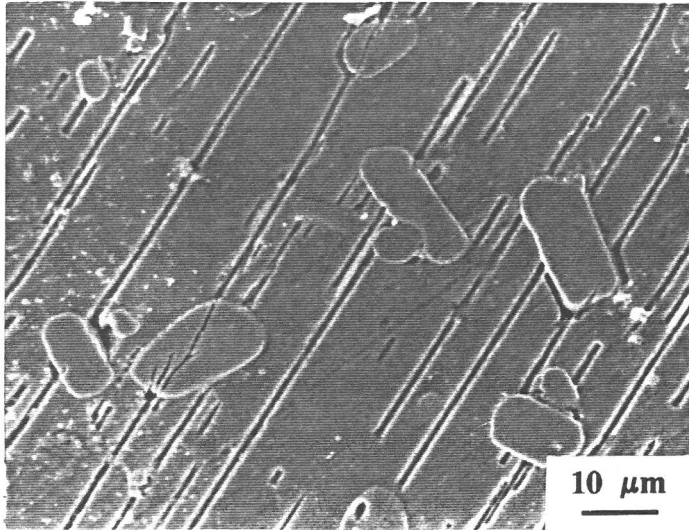


Figure VI.16. : Réseau de "fissures" au sein d'un domaine texturé (matériau de type A).

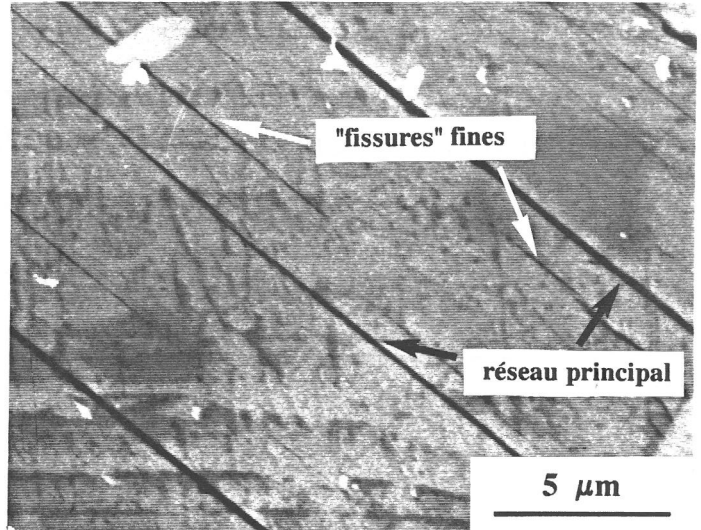


Figure VI.17. : "Fissures" fines au sein des plaquettes (matériau de type A).

L'épaisseur peut tout de même être estimée en considérant arbitrairement que seules les "fissures" du réseau principal délimitent les plaquettes et en tenant compte de l'inclinaison des plans (001) par rapport au plan de coupe [I.9.]. En ce qui concerne les divers matériaux texturés que nous avons préparés, cette épaisseur, comprise entre 5 et 100 μm , varie avec la composition de la poudre initiale. Les plaquettes sont d'autant plus épaisses que la quantité de CuO-BaCuO_2 ajoutée est importante (Tableau VI.18.). Nous expliquerons ultérieurement cette relation entre microstructure et composition dans le paragraphe consacré au rôle de la phase verte.

La détermination de l'épaisseur des plaquettes à partir d'une simple observation est délicate. En effet, non seulement elles sont délimitées par un réseau principal de "fissures" parallèles souvent discontinues et plus ou moins équidistantes (Fig. VI.16.) mais des "fissures" beaucoup moins larges sont également visibles au sein de ces plaquettes (Fig. VI.17.).

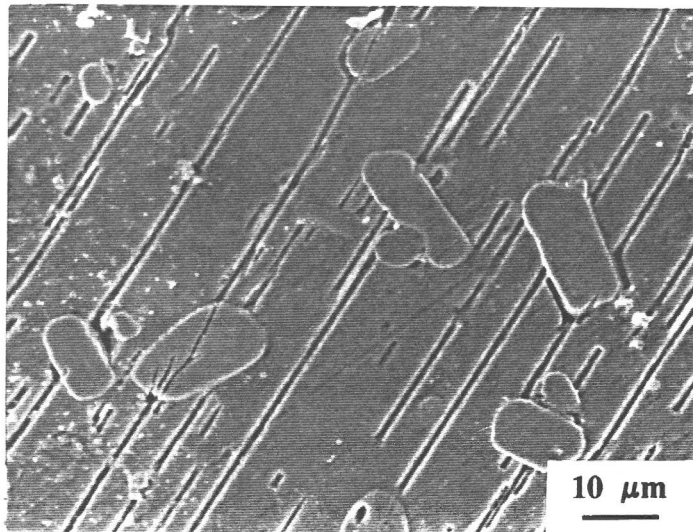


Figure VI.16. : Réseau de "fissures" au sein d'un domaine texturé (matériau de type A).

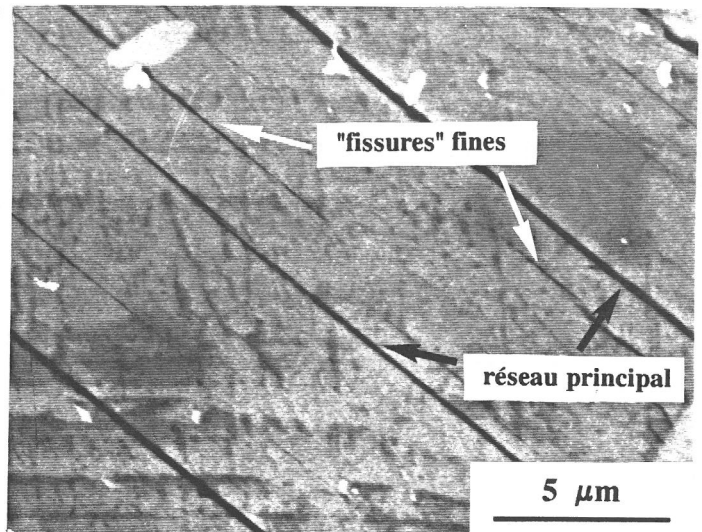


Figure VI.17. : "Fissures" fines au sein des plaquettes (matériau de type A).

L'épaisseur peut tout de même être estimée en considérant arbitrairement que seules les "fissures" du réseau principal délimitent les plaquettes et en tenant compte de l'inclinaison des plans (001) par rapport au plan de coupe [I.9.]. En ce qui concerne les divers matériaux texturés que nous avons préparés, cette épaisseur, comprise entre 5 et 100 μm , varie avec la composition de la poudre initiale. Les plaquettes sont d'autant plus épaisses que la quantité de CuO-BaCuO_2 ajoutée est importante (Tableau VI.18.). Nous expliquerons ultérieurement cette relation entre microstructure et composition dans le paragraphe consacré au rôle de la phase verte.

Tableau VI.18. :**Evolution de l'épaisseur des plaquettes avec la composition de la poudre initiale**

	Matériau de type A	Matériau de type B	Matériau de type C
Composition de la poudre initiale	1:2:3	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO ₂	1:2:3 + 10% mol. CuO-BaCuO ₂
Epaisseur des plaquettes (μm)	5-10	10-40	40-100

VI.3.1.d. Les cristallites à l'intérieur des plaquettes

Des observations par microscopie électronique en transmission réalisées sur des lames minces prélevées parallèlement au plan de clivage (001) ont montré que les plaquettes sont constituées de cristallites faiblement désorientés (3 à 4°) séparés par de véritables interfaces. La figure VI.19. présente le cas de la désorientation maximale observée, évaluée d'après les spectres de diffraction électronique comme étant de 17° . Les axes $[001]$ des différents cristallites constituant une plaquette étant parallèles, la désorientation correspond en fait à une légère rotation autour de cet axe.

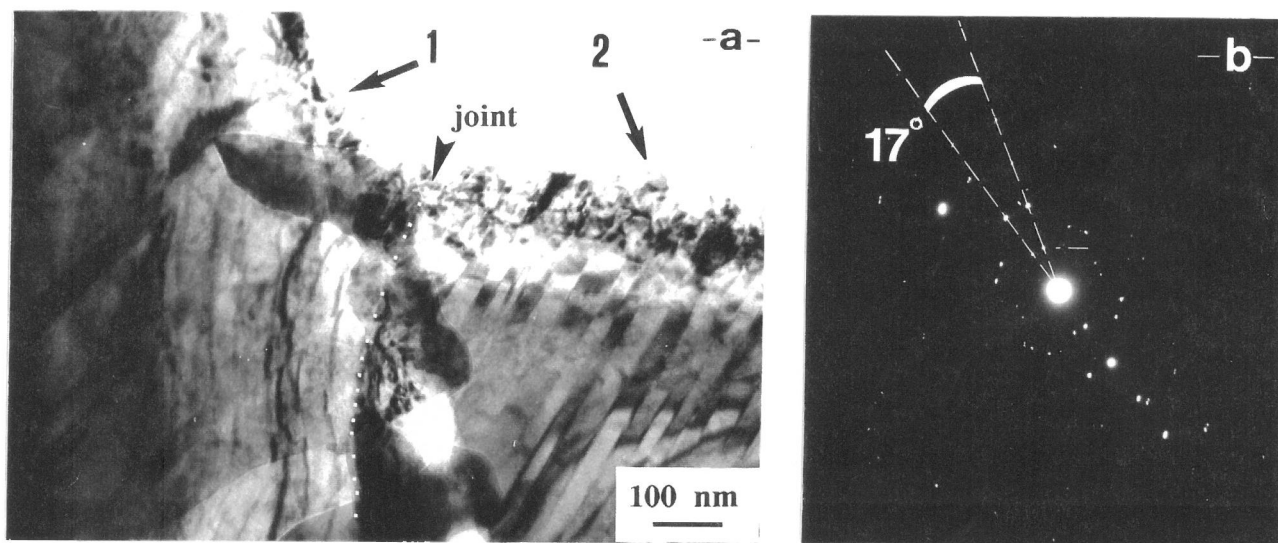


Figure VI.19. : Deux cristallites (1 et 2) au sein d'une même plaquette séparés par un joint (matériau de type C).

- a - photo de microscopie électronique en transmission,
- b - spectre de diffraction électronique des deux cristallites.

VI.3.2. Les impuretés et les défauts

A la différence des céramiques frittées, les matériaux texturés se caractérisent par une densité élevée d'impuretés et de défauts. Nous ne considérerons pas ici les "fissures" parallèles aux plans de conduction comme des défauts. En effet, d'une part elles ne doivent pas être défavorables au passage du courant supraconducteur et d'autre part, leur présence ne peut que faciliter l'oxydation au coeur du matériau.

VI.3.2.a. Les inclusions de Y_2BaCuO_5 (phase verte)

En image d'électrons secondaires (M.E.B.), le contraste entre les phases 1:2:3 et 2:1:1 peut être accentué en faisant subir à la surface polie de l'échantillon une attaque chimique préalable, au moyen d'une solution d'acide acétique (1% vol.). Des nodules de phase verte sont alors répartis de manière uniforme dans la matrice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Fig. VI.20.). Ils empiètent souvent sur plusieurs plaquettes et semblent liés à la présence des "fissures" parallèles.

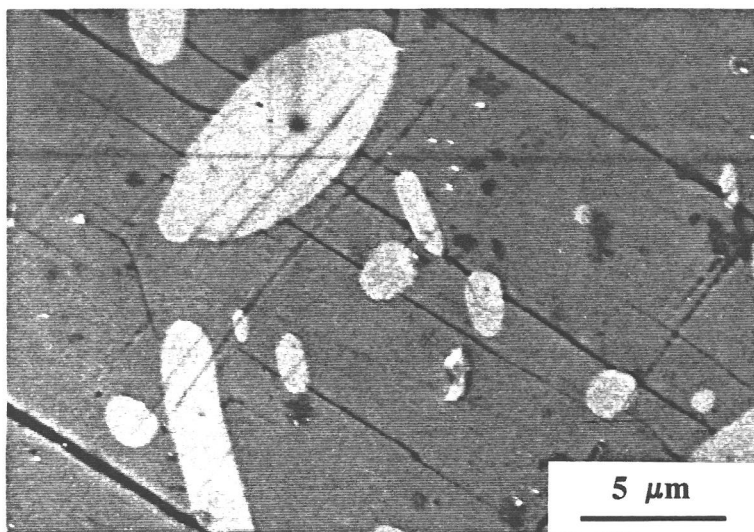


Figure VI.20. : Inclusions de phase verte au sein d'un matériau texturé de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (matériau de type A).

Au cours du refroidissement lent au-dessous de 1040°C , la formation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par réaction entre les particules de Y_2BaCuO_5 et le liquide est incomplète, essentiellement en raison de l'écoulement d'une partie du liquide dans le support poreux de Y_2O_3 .

Il s'ensuit la présence, au sein de la matrice 1:2:3, d'inclusions de phase verte sous forme de nodules cristallisés de 1 à 15 μm de diamètre. La taille de ces nodules (\varnothing) et le volume relatif occupé par cette phase (V_r) ont été estimés à partir des photos de microscopie électronique à balayage ; ils varient avec la composition de la poudre initiale, comme indiqué dans le tableau VI.21.

Tableau VI.21. :
Influence de la composition de la poudre initiale sur la taille des nodules
de phase verte et sur leur volume relatif.

Type de matériau	A	B	C
Composition initiale	1:2:3	1:2:3 + 5 % mol. CuO-BaCuO ₂	1:2:3 + 10 % mol. CuO-BaCuO ₂
\varnothing (μm)	1-15	1-10	1-7
V_r (%)	20	10	< 5

Il apparaît qu'un excès de CuO-BaCuO₂ contribue à homogénéiser la taille de ces particules et surtout à diminuer fortement leur nombre. Ce résultat ne saurait surprendre dans la mesure où, d'après la représentation pseudo-binaire (Fig. VI.2.), l'addition de CuO-BaCuO₂ à la composition 1:2:3 doit réduire la proportion de phase verte au sein du mélange liquide + Y₂BaCuO₅ au-dessus de la température péritectique. De ce fait, la consommation des grains de Y₂BaCuO₅ doit être favorisée.

L'étude par microdiffraction électronique de l'interface 1:2:3-2:1:1 n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'une relation simple d'orientation entre la matrice 1:2:3 et les inclusions de phase 2:1:1.

Toutefois, la présence de ces nodules est importante pour l'établissement de la texture comme nous le verrons ultérieurement (paragraphe VI.4.2.) ; en revanche, leur taille est sans doute beaucoup trop grande pour qu'ils puissent constituer des défauts favorables au piégeage du flux.

VI.3.2.b. Les inclusions de CuO et de BaCuO₂

Des grains de CuO (Fig. VI.22.) et de BaCuO₂ sont présents dans tous nos matériaux, quelle que soit la composition de la poudre initiale. Leur répartition au sein du matériau est aléatoire et leur quantité faible. Le piégeage de particules de Y₂BaCuO₅ dans la matrice 1:2:3 entraîne l'appauvrissement du liquide en yttrium tout au long du refroidissement ; il en résulte une prolongation du processus de solidification dans des conditions hors équilibre et la formation des phases secondaires BaCuO₂ et CuO.

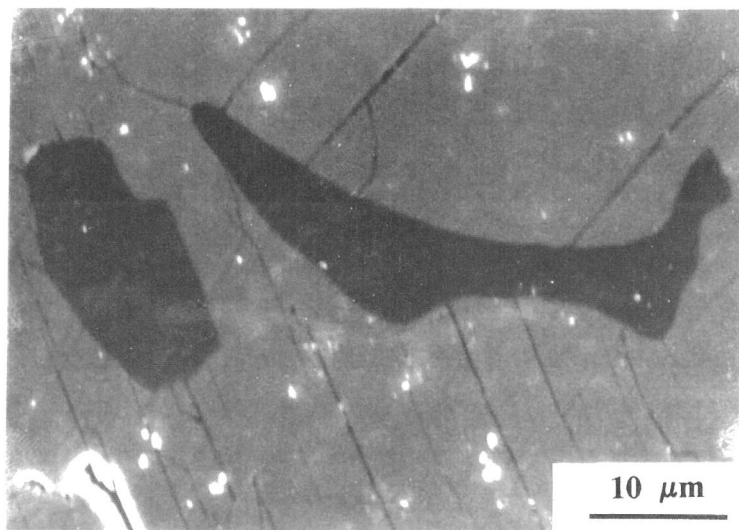


Figure VI.22. : Grains de CuO au sein d'un matériau texturé de YBa₂Cu₃O_{7-δ} (matériau de type A).

VI.3.2.c. Les phases amorphes

Les observations par microscopie électronique à balayage sur des matériaux texturés n'ayant pas subi de révélation chimique ont mis en évidence la présence sporadique d'une phase riche en cuivre et en baryum entre les plaquettes (Fig. VI.23). Sa forme de ménisque suggère qu'il puisse s'agir de la solidification de liquide résiduel n'ayant ni réagi avec la phase verte, ni coulé dans le support de Y₂O₃, ni recristallisé sous forme de BaCuO₂ ou de CuO.

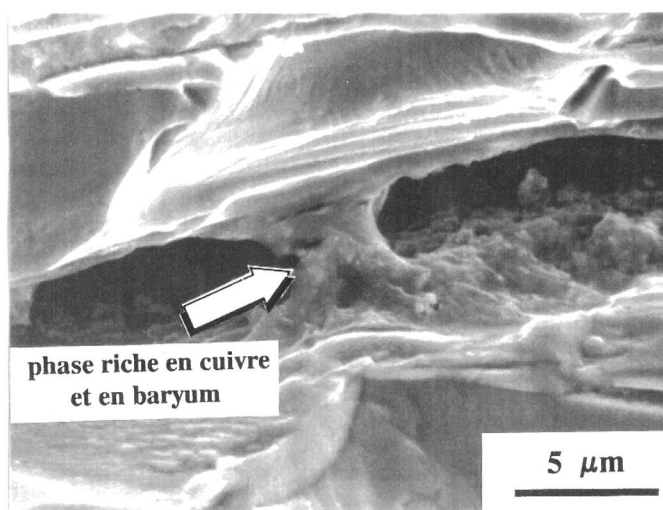


Figure VI.23. : Trace de phase riche en cuivre et en baryum à l'intérieur d'une "fissure" d'un matériau texturé de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (matériau de type B).

Les observations par microscopie électronique en transmission en fond noir (Fig. VI.24.), ont aussi révélé la présence d'une fine couche amorphe de 5 à 20 nm d'épaisseur entre quelques rares cristallites au sein d'une même plaquette. La composition chimique de cette phase n'a pas pu être déterminée. Toutefois, il pourrait s'agir là encore de traces de phase liquide figée, n'ayant ni réagi avec la phase verte, ni coulé dans le support de Y_2O_3 . La présence, même rare, d'une telle phase doit constituer une limitation au courant supraconducteur intercristallite.

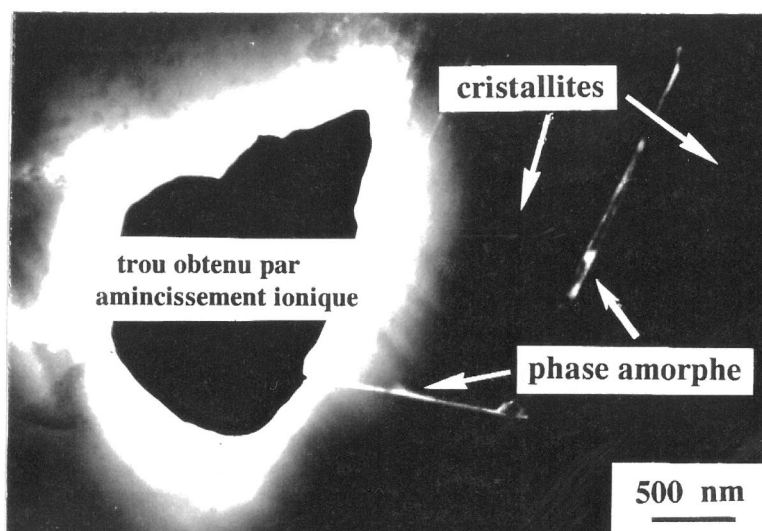


Figure VI.24. : Image en fond noir révélant la présence de phase amorphe entre deux cristallites (matériau de type A).

VI.3.2.d. Les pores

Les matériaux texturés sont plus denses que les céramiques frittées dont la compacité est de 0,88 environ. Toutefois, ces matériaux renferment un certain nombre de pores de grande taille, présents quelle que soit la composition de la poudre initiale.

VI.3.2.e. Les fissures aléatoires

Au cours du refroidissement, les différences entre les coefficients d'expansion thermique des divers constituants du matériau texturé ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 , éventuellement CuO) et du support (Y_2O_3) induisent d'importantes contraintes mécaniques dès lors qu'il n'y a plus de liquide. Ces contraintes peuvent conduire à la formation de fissures, dans des directions aléatoires. Dans la mesure où ces fissures coupent les plans (001), elles doivent être défavorables au passage du courant circulant dans les plans de conduction. La quantité de fissures aléatoires varie avec l'épaisseur des plaquettes et donc avec la composition de la poudre initiale (Tableau VI.25.). Plus la composition de la poudre initiale s'enrichit en CuO-BaCuO_2 , plus le taux de fissuration est important.

Tableau VI.25. :
Influence de la composition de la poudre initiale sur la fissuration de direction aléatoire.

Type de matériau	A	B	C
Composition de la poudre initiale	1:2:3	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3 + 10 % mol. CuO-BaCuO_2
Epaisseur des plaquettes(μm)	5-10	10-40	40-100
Taux de fissuration de direction aléatoire	faible	moyen	important

Les figures VI.26. et VI.27. illustrent le cas de matériaux texturés, constitués respectivement de fines plaquettes et de plaquettes plus épaisses. Lorsque celles-ci sont fines, la fissuration de direction aléatoire est faible (Fig. VI.26.). La présence d'une "fissuration" importante parallèle au plan (001), pourrait permettre de relaxer naturellement les contraintes mécaniques sans entraîner l'apparition de fissures aléatoires ; ce qui n'est pas le cas lorsque les plaquettes sont plus épaisses (Fig. VI.27.).

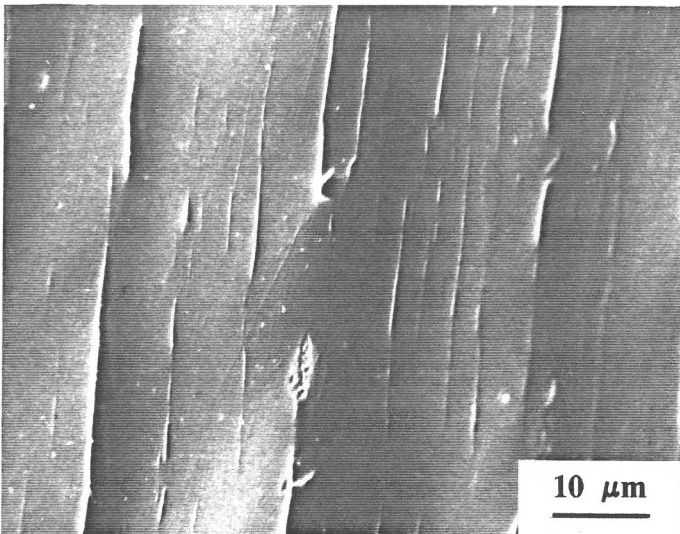


Figure VI.26. : Matériau texturé constitué de fines plaquettes et présentant une faible fissuration aléatoire (matériau de type A).

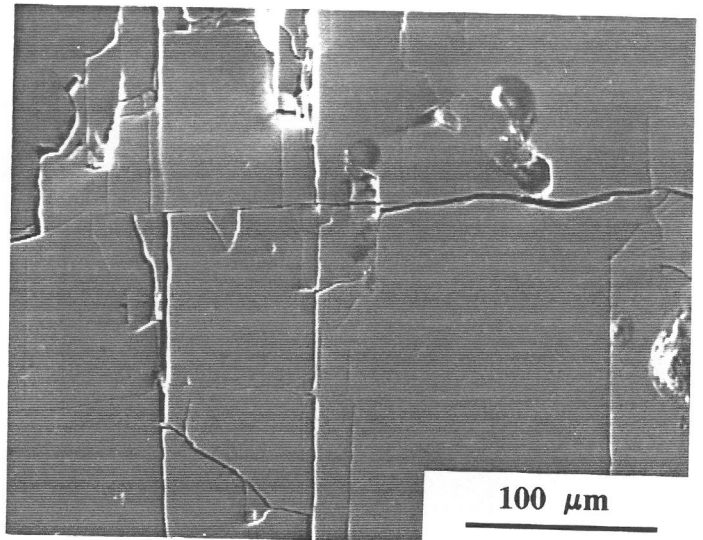


Figure VI.27. : Fissuration aléatoire importante dans un matériau contenant des plaquettes épaisses (matériau de type C).

VI.3.2.f. Les macles et les dislocations

Les observations par microscopie électronique en transmission montrent la présence de plans de macles dans tous nos matériaux. Ils sont espacés relativement régulièrement d'environ 200 à 300 nm et interagissent avec des dislocations (Fig. VI.28.). Il est à noter que ces plans de macles sont souvent indifférents à la présence d'une fissure (Fig. VI.29.) suggérant par là même que l'apparition des macles liées à la transition quadratique-orthorhombique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est antérieure à la formation des fissures.

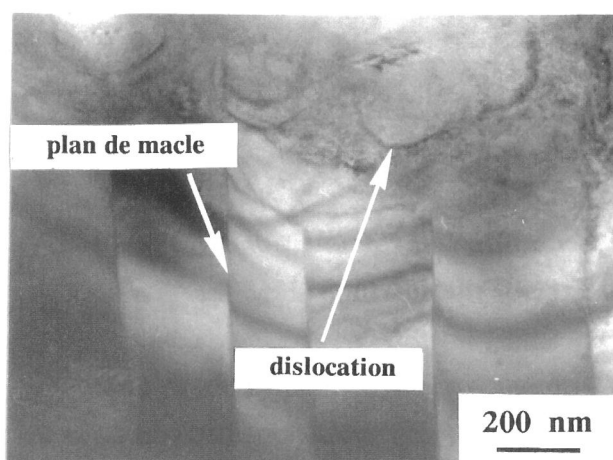


Figure VI.28. : Interaction plans de macles-dislocations (matériau de type A).

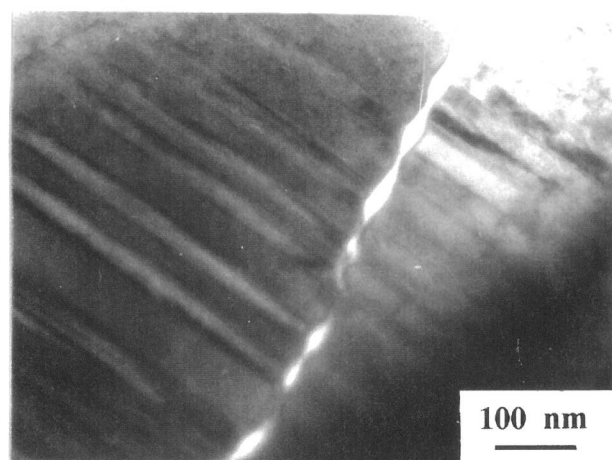


Figure VI.29. : Continuité des plans de macles de part et d'autre d'une fissure (matériau de type C).

VI.3.2.g. Les déformations

L'image en fond noir d'un cristallite réalisée en isolant le spot 100 d'un spectre de diffraction électronique est reportée à la figure VI.30. Les contrastes observés sur cette image définissent des domaines de taille inférieure à 500 nm. Les domaines remplissant les conditions de Bragg apparaissent en blanc ; ces contrastes indiquent donc qu'il existe des variations locales d'orientation des plans (100) d'un domaine à l'autre au sein d'un même cristallite. Ce même phénomène est observé en isolant les spots 010 ou 110 du spectre de diffraction électronique. Il s'agit en fait d'une rotation locale de l'axe de zone $\langle 001 \rangle$ d'un angle inférieur à 15° .

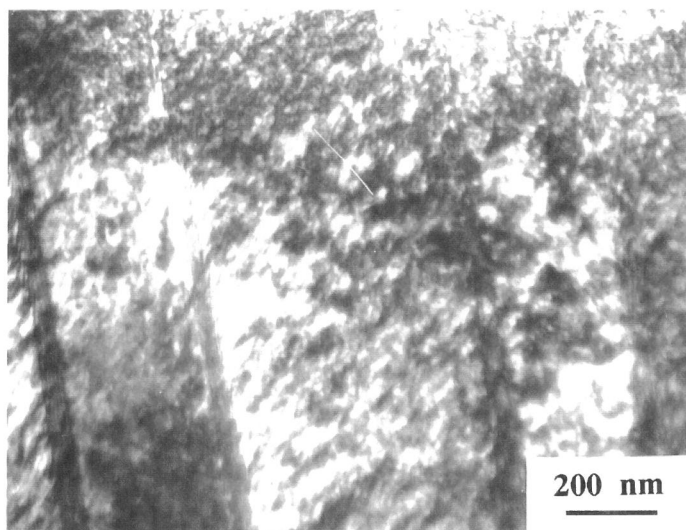


Figure VI.30.: Image en fond noir d'un matériau de type C réalisée en isolant le spot 100 du spectre de diffraction électronique.

Les déformations du réseau cristallin sont aussi visibles sur l'image en haute résolution correspondante (Fig. VI.31.), où la nature des plans observés diffère d'un domaine à l'autre ; cette image indique clairement que ces domaines ne sont pas séparés par des frontières finies. Il semble plutôt qu'il existe au sein des cristallites, une fluctuation d'orientation plus ou moins périodique. Il est à noter que la taille des domaines cohérents observés en fond noir apparaît différente de celle visible en haute résolution ; ceci provient du fait que les tolérances d'écart à l'orientation de Bragg sont beaucoup plus faibles en haute résolution (quelques minutes) qu'en fond noir (quelques dizaines de minutes).

L'origine de ces déformations que nous avons déjà observées à l'intérieur des grains d'une céramique frittée n'a pas été clairement établie. Elles pourraient résulter de défauts plus ou moins étendus (plans) dus à des écarts locaux à la stoechiométrie (sans doute d'origine cationique). Finalement, ces déformations du réseau cristallin de taille variable peuvent constituer des défauts favorables au piégeage du flux, comme nous le verrons ultérieurement.

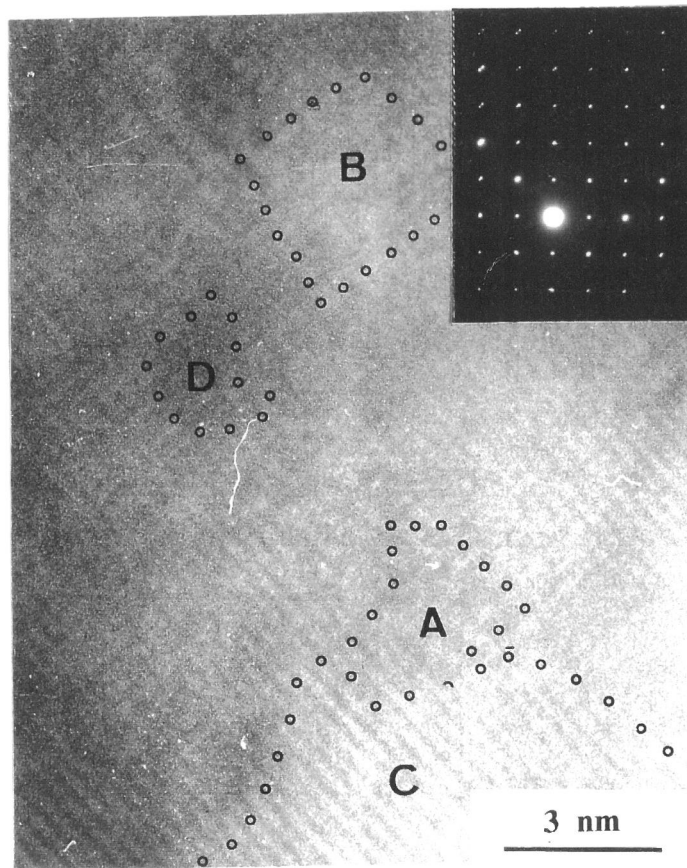


Figure VI.31. : Image en fond clair des réseaux cristallins au sein d'un cristallite d'un matériau texturé de type C (réalisée à partir du spectre de diffraction caractéristique de l'axe de zone $\langle 001 \rangle$).
Les plans parallèles au faisceau électronique sont :

(A) : (100) et (010).

(B) : (100).

(C) : (010).

(D) : aucun.

VI.3.2.h. La teneur en oxygène

Les matériaux texturés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui contiennent de nombreuses phases secondaires (Y_2BaCuO_5 , CuO ou BaCuO_2) sont très inhomogènes. Le dosage par le sel de Mohr qui permet de déterminer directement le nombre de mole d'espèces " Cu^{3+} " par gramme d'échantillon convient donc tout particulièrement. Les résultats obtenus pour chaque type de matériau sont reportés au tableau VI.32.

Tableau VI.32. :
Influence de la composition de la poudre initiale sur le taux de " Cu^{3+} ".

Type de matériau	A	B	C	Référence $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Composition de la poudre initiale	1:2:3	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3 + 10% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3
Nombre de mole de " Cu^{3+} " / g d'échantillon	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$15,0 \cdot 10^{-4}$

L'examen des micrographies des matériaux de type A, B et C permet d'estimer les quantités de phases secondaires comme étant respectivement d'environ 20, 10 et 5% du volume de l'échantillon. La teneur moyenne en oxygène de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au sein des matériaux de type A, B et C serait donc de 6,82-6,78 et 6,72 respectivement. Elle serait liée à l'épaisseur des plaquettes, le matériau texturé A constitué de fines plaquettes (5 à 10 μm d'épaisseur) étant le mieux réoxydé. Une densité élevée de "fissures" parallèles favorise donc comme prévu l'oxydation à coeur, au cours du refroidissement.

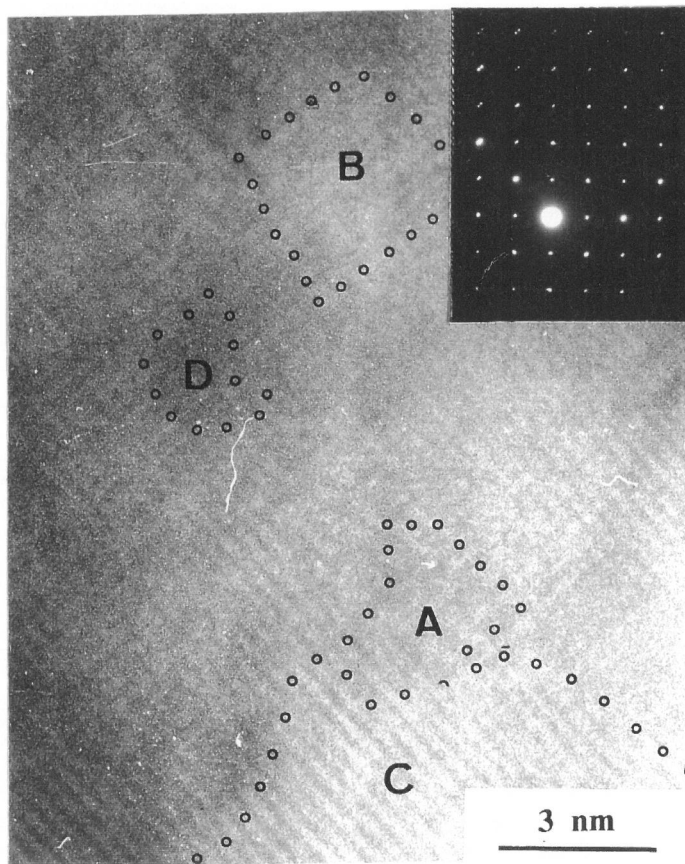


Figure VI.31. : Image en fond clair des réseaux cristallins au sein d'un cristallite d'un matériau texturé de type C (réalisée à partir du spectre de diffraction caractéristique de l'axe de zone $\langle 001 \rangle$).
Les plans parallèles au faisceau électronique sont :

(A) : (100) et (010).

(B) : (100).

(C) : (010).

(D) : aucun.

VI.3.2.h. La teneur en oxygène

Les matériaux texturés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui contiennent de nombreuses phases secondaires (Y_2BaCuO_5 , CuO ou BaCuO_2) sont très inhomogènes. Le dosage par le sel de Mohr qui permet de déterminer directement le nombre de mole d'espèces " Cu^{3+} " par gramme d'échantillon convient donc tout particulièrement. Les résultats obtenus pour chaque type de matériau sont reportés au tableau VI.32.

Tableau VI.32. :
Influence de la composition de la poudre initiale sur le taux de " Cu^{3+} ".

Type de matériau	A	B	C	Référence $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Composition de la poudre initiale	1:2:3	1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3 + 10% mol. CuO-BaCuO_2	1:2:3
Nombre de mole de " Cu^{3+} " / g d'échantillon	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$15,0 \cdot 10^{-4}$

L'examen des micrographies des matériaux de type A, B et C permet d'estimer les quantités de phases secondaires comme étant respectivement d'environ 20, 10 et 5% du volume de l'échantillon. La teneur moyenne en oxygène de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au sein des matériaux de type A, B et C serait donc de 6,82-6,78 et 6,72 respectivement. Elle serait liée à l'épaisseur des plaquettes, le matériau texturé A constitué de fines plaquettes (5 à 10 μm d'épaisseur) étant le mieux réoxydé. Une densité élevée de "fissures" parallèles favorise donc comme prévu l'oxydation à cœur, au cours du refroidissement.

VI.4. LA TEXTURATION : ORIGINE ET DEVELOPPEMENT

Les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline qui régissent la texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en l'absence de fort champ magnétique ou de pression sont encore mal connus. La plupart des auteurs évoquent l'existence de gradient thermique même très faible [VI.2.]. Pellerin et al. [I.9.] ont proposé un mécanisme qui impliquerait fortement la phase verte dans la texturation. Les cristallites de cette phase s'orienteraient préférentiellement en présence d'un fort gradient thermique ou au contact du support ; ils imposeraient ensuite la direction de croissance de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ du fait d'une certaine cohérence entre les deux réseaux cristallins. Un tel mécanisme permet difficilement de rendre compte du comportement de nos matériaux qui peuvent être texturés en présence de très faible quantité de phase verte (matériau de type C) et au sein desquels la phase 2:1:1 est apparemment orientée de façon aléatoire. En revanche, Harmer [VI.3.] et Chen [VI.4.] ont récemment proposé un mécanisme qui impliquerait simultanément la dissolution de la phase verte au sein du liquide et la cristallisation très rapide de 1:2:3 ; la nucléation se produisant initialement de manière hétérogène. Nous nous proposons ici de tenter d'établir les rôles respectifs de la phase verte Y_2BaCuO_5 , du liquide et des surfaces libres sur l'établissement de la microstructure de nos matériaux texturés en l'absence de gradient thermique extérieur. Les matériaux étudiés sont ceux déjà présentés dans le tableau VI.6. D'après le diagramme pseudo-binaire $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/3\text{BaCuO}_2, 2\text{CuO}$ (Fig. VI.2.), le fait d'utiliser des additions variables de BaCuO_2 , CuO permet de modifier les quantités respectives de phase verte et de liquide présentes au-dessus de la température péritectique (1040°C). Plus la composition initiale est riche en mélange CuO-BaCuO_2 , plus le rapport entre les quantités de liquide et de phase verte présentes à température élevée est important.

VI.4.1. Existence d'une phase liquide interplaquette à température élevée

Pour disposer d'information sur la situation à température élevée, un matériau D obtenu à partir d'une composition initiale 1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2 a été trempé à 980°C pendant son cycle normal de refroidissement. Les observations par microscopie électronique à balayage réalisées sur ce matériau (Fig. VI.33.) montrent la présence d'une phase riche en cuivre et en baryum entre les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui se forment ; cette phase figée correspond au liquide réagissant avec la phase verte pour former les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

VI.4. LA TEXTURATION : ORIGINE ET DEVELOPPEMENT

Les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline qui régissent la texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en l'absence de fort champ magnétique ou de pression sont encore mal connus. La plupart des auteurs évoquent l'existence de gradient thermique même très faible [VI.2.]. Pellerin et al. [I.9.] ont proposé un mécanisme qui impliquerait fortement la phase verte dans la texturation. Les cristallites de cette phase s'orienteraient préférentiellement en présence d'un fort gradient thermique ou au contact du support ; ils imposeraient ensuite la direction de croissance de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ du fait d'une certaine cohérence entre les deux réseaux cristallins. Un tel mécanisme permet difficilement de rendre compte du comportement de nos matériaux qui peuvent être texturés en présence de très faible quantité de phase verte (matériau de type C) et au sein desquels la phase 2:1:1 est apparemment orientée de façon aléatoire. En revanche, Harmer [VI.3.] et Chen [VI.4.] ont récemment proposé un mécanisme qui impliquerait simultanément la dissolution de la phase verte au sein du liquide et la cristallisation très rapide de 1:2:3 ; la nucléation se produisant initialement de manière hétérogène. Nous nous proposons ici de tenter d'établir les rôles respectifs de la phase verte Y_2BaCuO_5 , du liquide et des surfaces libres sur l'établissement de la microstructure de nos matériaux texturés en l'absence de gradient thermique extérieur. Les matériaux étudiés sont ceux déjà présentés dans le tableau VI.6. D'après le diagramme pseudo-binaire $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/3\text{BaCuO}_2, 2\text{CuO}$ (Fig. VI.2.), le fait d'utiliser des additions variables de BaCuO_2 , CuO permet de modifier les quantités respectives de phase verte et de liquide présentes au-dessus de la température péritectique (1040°C). Plus la composition initiale est riche en mélange CuO-BaCuO_2 , plus le rapport entre les quantités de liquide et de phase verte présentes à température élevée est important.

VI.4.1. Existence d'une phase liquide interplaquette à température élevée

Pour disposer d'information sur la situation à température élevée, un matériau D obtenu à partir d'une composition initiale 1:2:3 + 5% mol. CuO-BaCuO_2 a été trempé à 980°C pendant son cycle normal de refroidissement. Les observations par microscopie électronique à balayage réalisées sur ce matériau (Fig. VI.33.) montrent la présence d'une phase riche en cuivre et en baryum entre les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui se forment ; cette phase figée correspond au liquide réagissant avec la phase verte pour former les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

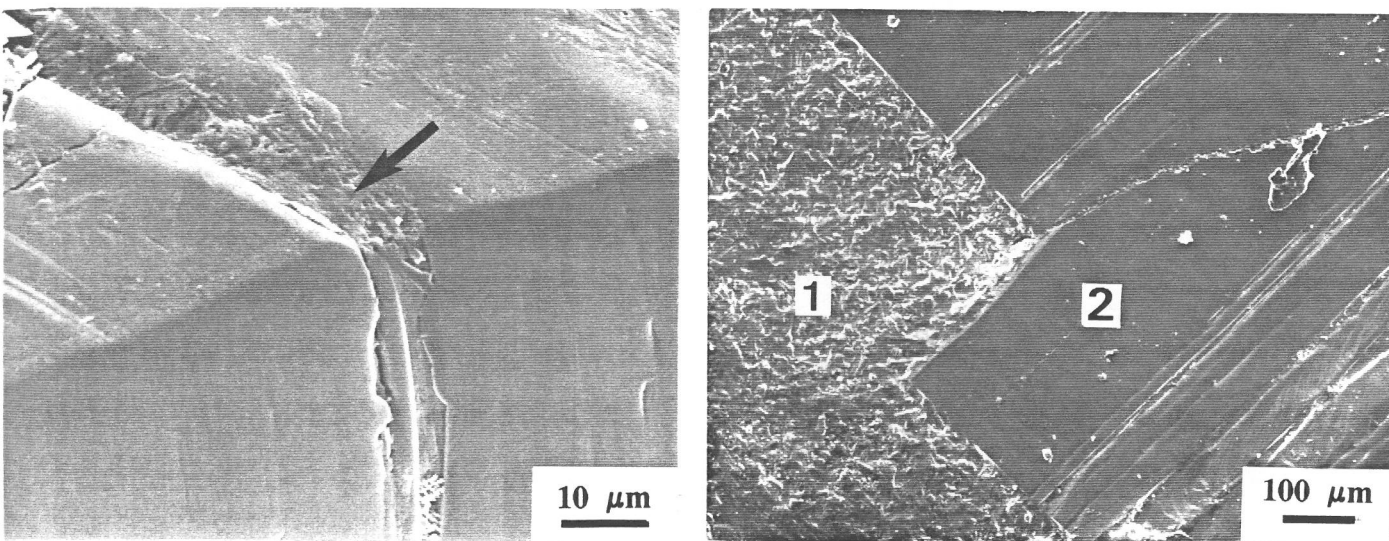


Figure VI.33. : Phase riche en cuivre et en baryum présente entre les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en cours de formation (matériau de type D).

1 - Domaine où coexistent la phase verte et le liquide.

2 - Plaquette de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en cours de formation.

Ces observations suggèrent les considérations suivantes :

- les phases amorphes (paragraphe VI.3.2.c.) observées aussi bien entre les plaquettes qu'entre les cristallites de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ des matériaux texturés A, B ou C refroidis lentement, sont des résidus de phase liquide figée n'ayant ni réagi avec la phase verte, ni coulé dans le support.
- les espaces vides délimitant les plaquettes des matériaux A, B ou C appelés jusqu'à présent des "fissures" sont vraisemblablement remplis de liquide à température élevée. Il faut noter finalement que ce liquide figé présent entre les plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ disparaît lors de la révélation chimique de la surface de l'échantillon (Fig. VI.34.).

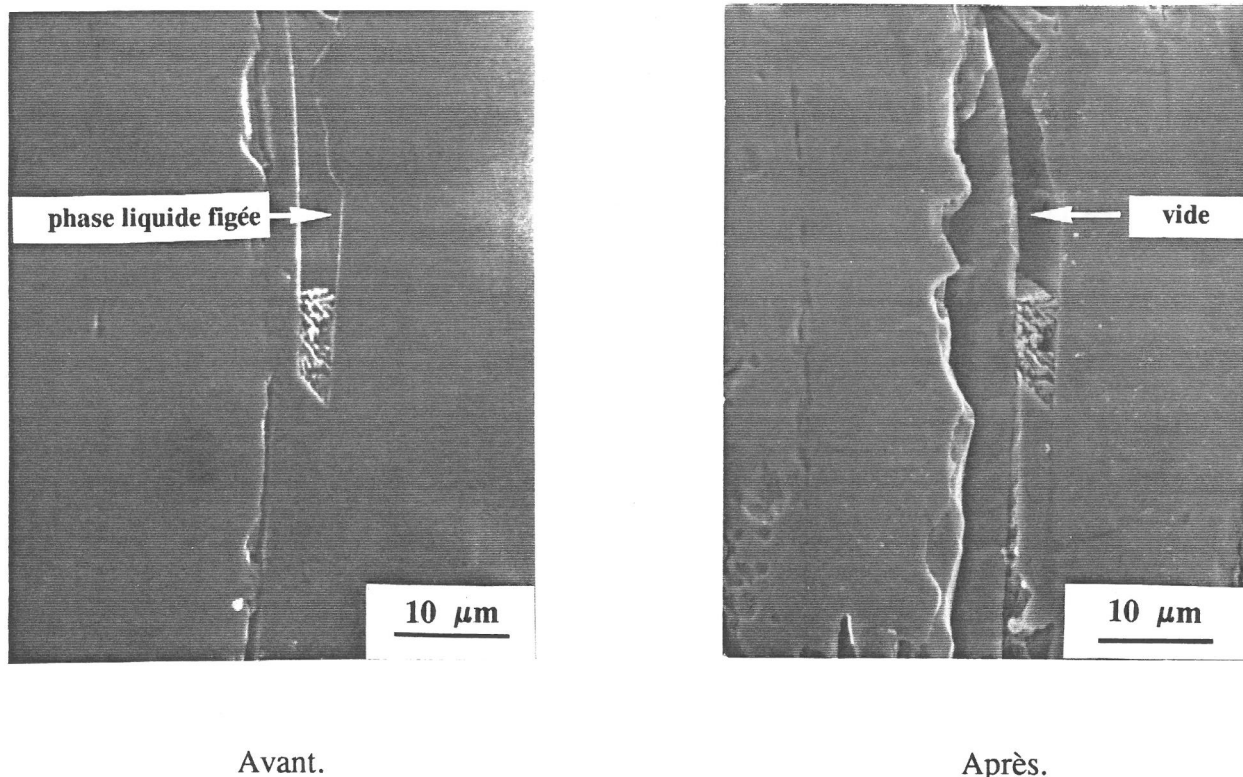


Figure VI.34. : Effet d'une révélation chimique sur la phase liquide présente entre les plaquettes (matériau de type D).

VI.4.2. Rôle des inclusions de phase verte (Y_2BaCuO_5)

VI.4.2.a. Influence de la phase verte sur la cristallisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A 1040°C , au cours de la réaction péritectique, le liquide et la phase verte réagissent pour former $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La photographie de la figure VI.35. a été obtenue à partir du matériau D. Elle montre côte-à-côte un domaine en cours de texturation, constitué d'un mélange de liquide figé, riche en baryum et en cuivre (4), de phase verte (2) et de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (3), ainsi qu'un domaine où la cristallisation de la phase 1:2:3 est terminée (3a).

A température élevée, le liquide (4) en contact direct avec l'inclusion de phase verte (2) peut consommer cette dernière pour former des plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (3). La réaction péritectique pourrait se poursuivre jusqu'au moment où ces plaquettes se rejoindraient, comme indiqué sur le schéma de la figure VI.36. ; il suffirait pour cela que le liquide et la phase verte soient présents localement en quantités suffisantes et correspondant à la stoechiométrie 1:2:3.

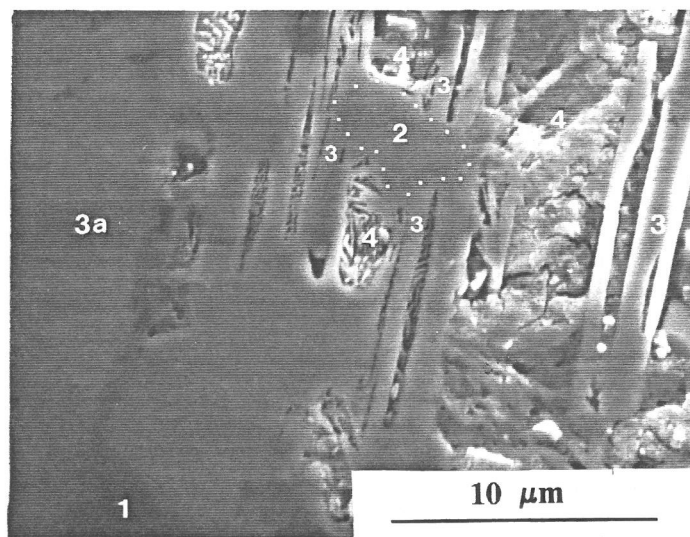
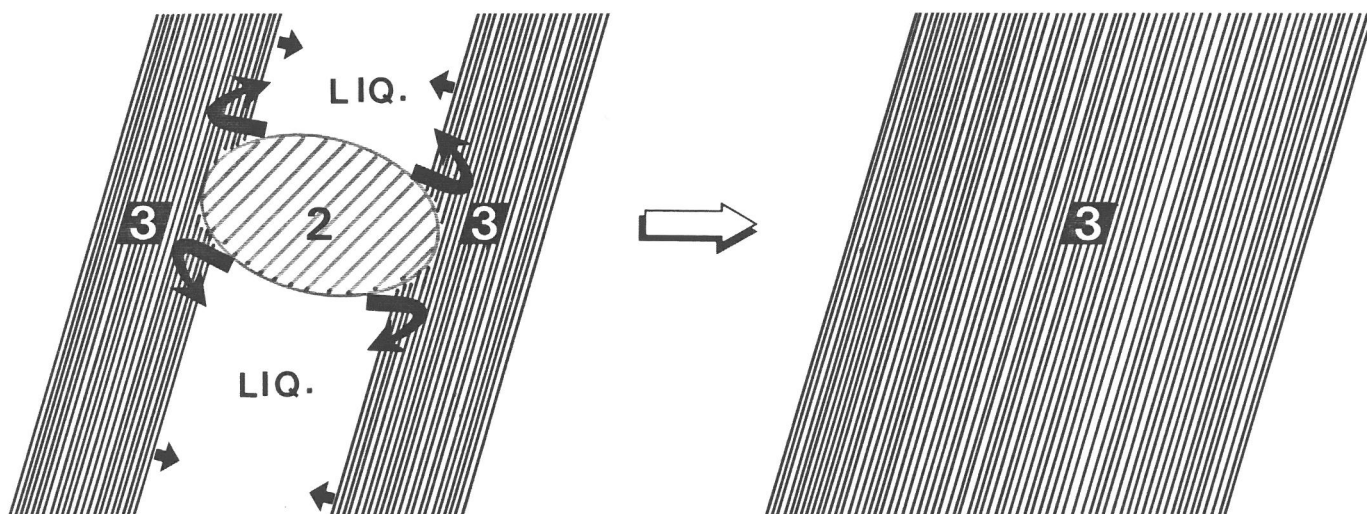


Figure VI.35. : Microstructure caractéristique du matériau D,
trempé à partir de 980°C

- 1 \equiv CuO,
- 2 \equiv phase verte,
- 3 \equiv phase 1:2:3,
- 4 \equiv phase riche en baryum et en cuivre (liquide figé).



Etat intermédiaire : trempe 980°C
(matériau de type D).

Etat final : refroidissement lent
(matériau de type monocristallin).

Figure VI.36. : Schéma représentant le cas idéal d'une réaction péritectique totale.

Lorsque la plaquette se développe, l'inclusion de phase verte peut se trouver isolée du liquide (Fig. VI.37.). La réaction péritectique serait alors régie par la diffusion des espèces à travers la phase solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Elle serait ainsi limitée par la diffusion des espèces les plus lentes, à savoir les ions Ba^{2+} ou Y^{3+} [VI.5.]. Un tel mécanisme peut difficilement conduire à une réaction péritectique totale ; en revanche, il permet aisément d'expliquer le piégeage (assez rare toutefois) de particules de phase verte à l'intérieur des plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

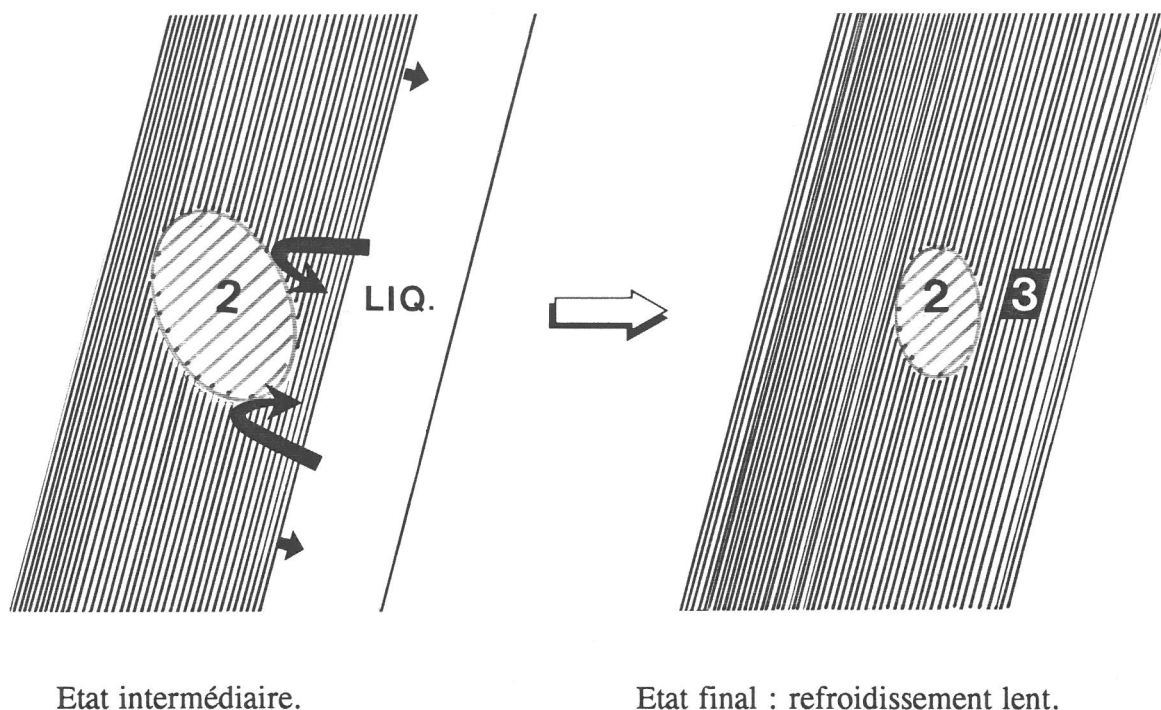


Figure VI.37. : Schéma représentant le cas d'une réaction péritectique limitée par la diffusion des espèces les plus lentes dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La situation réelle peut s'avérer notablement plus compliquée que celles décrites dans les deux cas ci-dessus. En effet, le diffractogramme de rayons X d'un support broyé d'oxyde d'yttrium (Fig. VI.38.) présente non seulement les pics caractéristiques de Y_2O_3 mais aussi ceux de Y_2BaCuO_5 , de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de CuO (très faible quantité). L'écoulement par gravité d'une partie importante du liquide dans le support de Y_2O_3 où il réagit pour former Y_2BaCuO_5 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et CuO , limite donc aussi la réaction péritectique : $2:1:1 + \text{liquide} \rightarrow 1:2:3$.

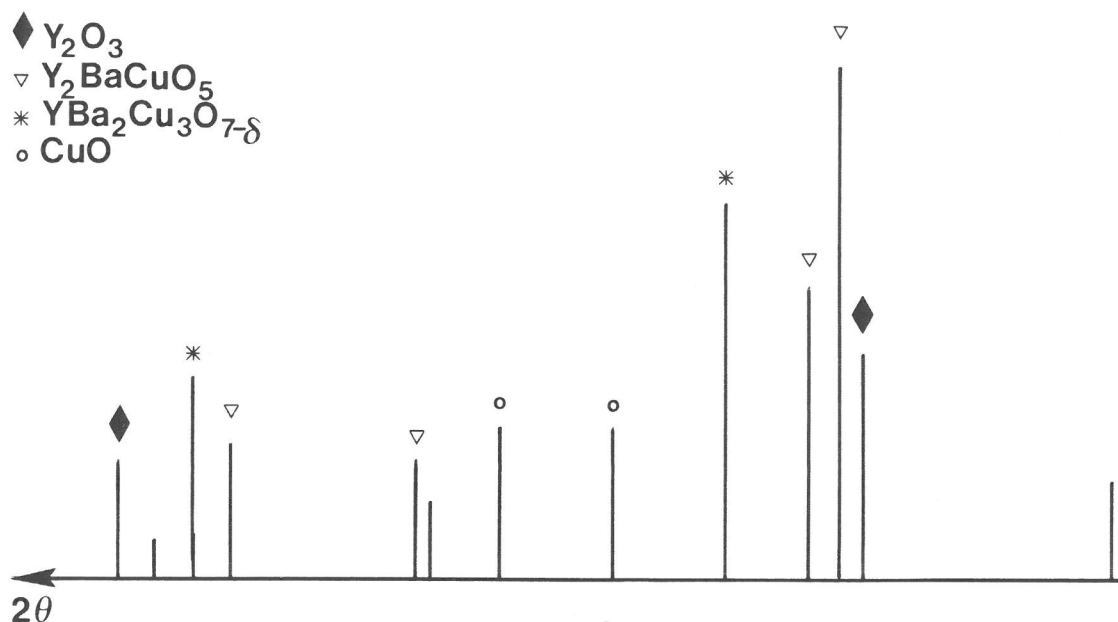


Figure VI.38. : Diffractogramme de rayons X d'un support de Y_2O_3 utilisé au cours de l'élaboration d'un matériau texturé.

La totalité du liquide formé à température élevée ne participe donc pas à la cristallisation de 1:2:3. Il s'ensuit que des particules de phase verte n'ayant pas pu réagir totalement sont piégées entre deux plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, comme indiqué sur le schéma de la figure VI.39.

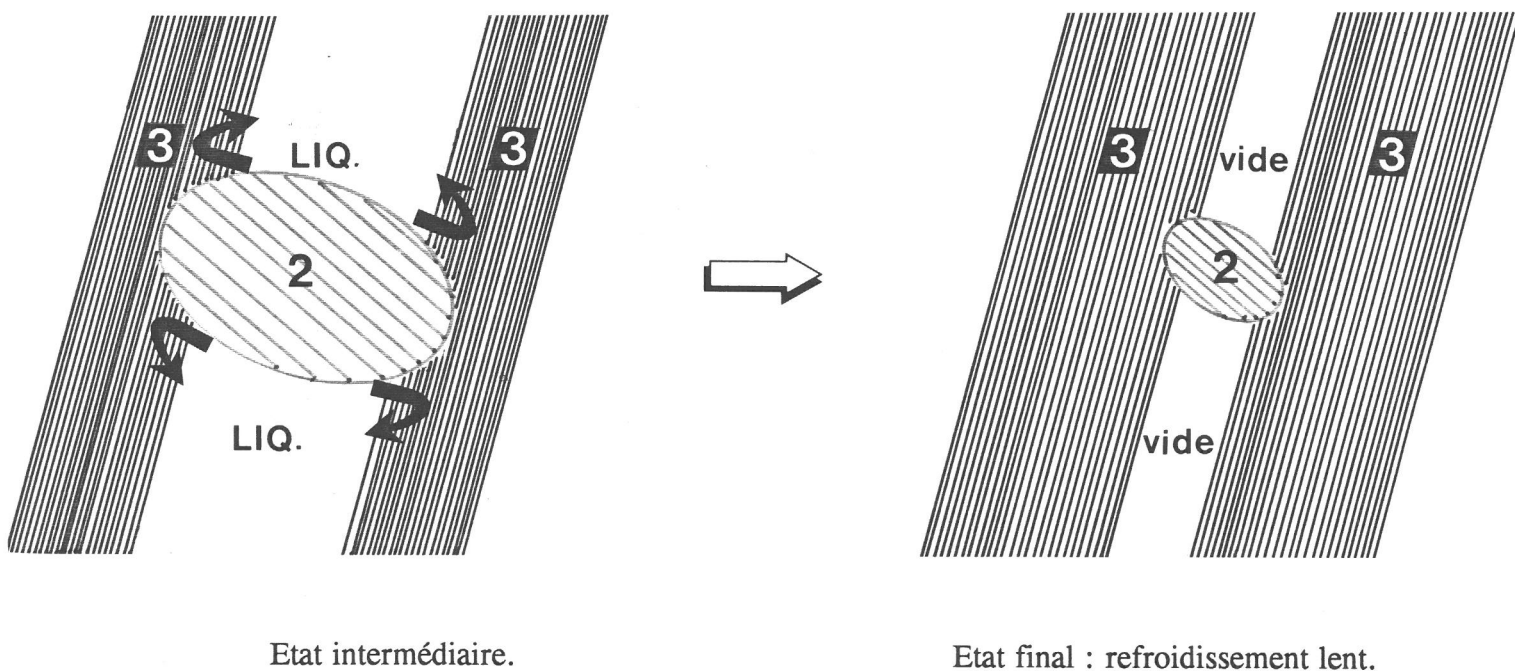


Figure VI.39. : Schéma représentant le cas d'une réaction péritectique non totale, du fait de l'écoulement d'une partie du liquide dans le support.

Les observations par microscopie électronique à balayage réalisées sur nos matériaux refroidis lentement montrent que la quasi-totalité des nodules de phase verte empiètent sur plusieurs plaquettes (Fig. VI.20.). Ces résultats suggèrent que la croissance des plaquettes est principalement régie par ce dernier mécanisme. Par voie de conséquence, leur épaisseur dépend essentiellement de la distance entre nodules de phase 2:1:1 résiduels, c'est-à-dire, en partie, du rapport entre les quantités de liquide et de phase verte coexistant au-dessus de la température péritectique.

Ce mécanisme de croissance rend parfaitement compte de la microstructure de nos matériaux. Ceux-ci présentent en effet des plaquettes d'autant plus épaisses que la quantité de phase verte est faible, et que la poudre initiale est riche en $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ (Tableaux VI.18. et VI.21.).

D'après le diagramme pseudo-binaire de la figure VI.2., quelle que soit la composition initiale du matériau, la phase verte représente encore plus de 30% de la masse de l'ensemble du matériau au-dessus de la température péritectique.

Pour de telles quantités, les grains de phase verte doivent percoler, formant ainsi une ossature rigide qui maintient la forme parallélépipédique de la préforme.

VI.4.2.b. Influence de la phase verte sur l'évolution de la microstructure pendant le refroidissement, après la texturation

Des études réalisées par Pellerin et al. [I.9.] suggèrent que la disposition des axes cristallographiques des inclusions de phase verte par rapport à ceux de la matrice 1:2:3 n'est pas aléatoire. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'une relation épitaxiale entre l'orientation des grains de Y_2BaCuO_5 et celle de la matrice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, comme le confirment les travaux de Harmer [VI.3.].

Compte tenu de la différence entre les coefficients d'expansion thermique de Y_2BaCuO_5 et de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, et de la forte anisotropie de chacun de ces deux composés, il n'est pas surprenant qu'une inclusion de phase verte localisée dans une plaquette conduise au cours du refroidissement à l'apparition de fissures dans des directions aléatoires (Fig. VI.40.). En fait, la quasi-totalité des nodules de phase verte sont en contact avec plusieurs plaquettes (Fig. VI.20.). Les contraintes mécaniques induites par leur présence ont donc un effet moindre, dans la mesure où les "fissures" interplaquettes, parallèles au plan (001) permettent de les relaxer, sans entraîner l'apparition des fissures aléatoires très défavorables au passage du courant supraconducteur dans les plans de conduction.

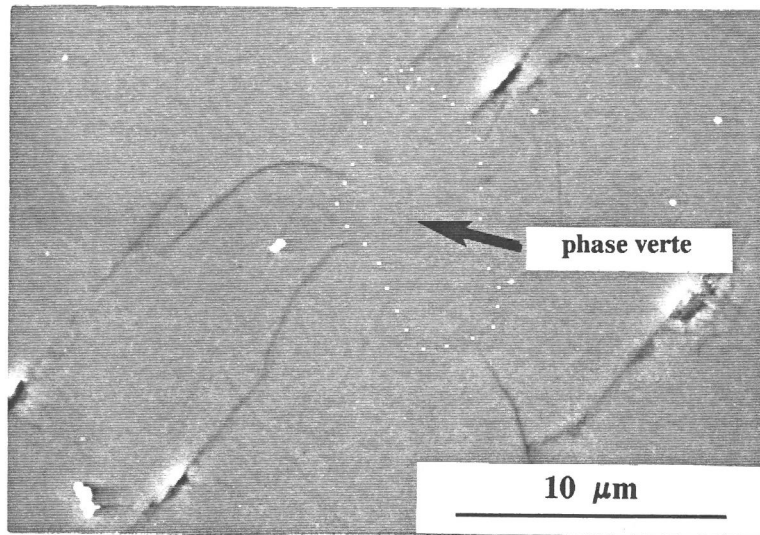


Figure VI.40. : Fissures d'orientation aléatoire autour d'un grain de phase verte.

VI.4.3. Rôle du liquide

Les observations par microscopie électronique de la surface de nos matériaux texturés ont montré la présence de "fissures" parallèles au plan (001) discontinues et plus ou moins équidistantes et n'ont révélé que très rarement l'existence de traces de liquide figé (paragraphe VI.3.2.c.). Ce résultat est apparemment surprenant dans la mesure où les "fissures" parallèles de l'échantillon trempé à 980°C pendant son cycle normal de refroidissement sont pleines d'une phase amorphe correspondant sans doute à du liquide figé (Fig. VI.33.).

Ces considérations nous ont amené à proposer un mécanisme de texturation où le rôle du liquide est plus complexe que celui décrit à la figure VI.39. Ce mécanisme, décrit à la figure VI.41., met en jeu de manière concomitante :

- **l'écoulement par gravité du liquide** au travers de l'échantillon et dans le support de Y_2O_3 . La présence de "fissures" parallèles et de grains de phase verte résiduels résulte du fait que la réaction péritectique n'est pas totale.
- **la réaction péritectique $2:1:1 + \text{Liq.} \rightarrow 1:2:3$** à partir de l'interface $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /liquide. Au fur et à mesure que le liquide s'éloigne du grain de phase verte en s'écoulant, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se dépose à l'intérieur de la "fissure" sur les parois des plaquettes ; de ce fait, l'espace vide résiduel délimitant la "fissure" devient de plus en plus étroit.

- la solidification du liquide résiduel sans contact avec la phase verte, qui conduit à la formation, au niveau des "fissures", de CuO , de BaCuO_2 ou de phase amorphe riche en cuivre et en baryum.

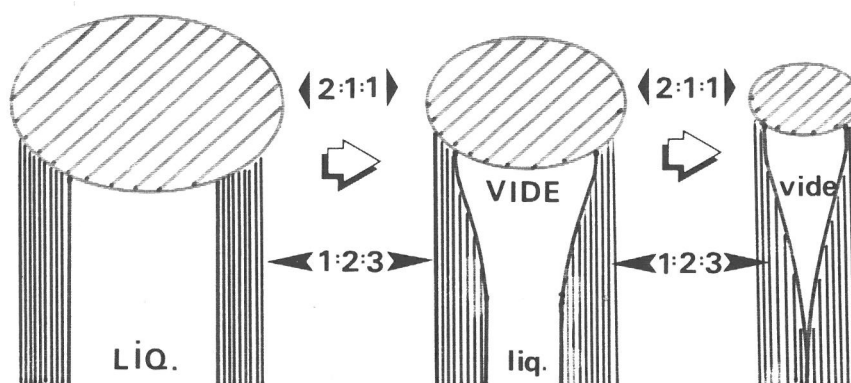


Figure VI.41. : Schéma représentant la formation de "fissures" aciculaires au cours du refroidissement.

Ce processus permet bien de décrire les observations faites sur un matériau en cours d'élaboration (matériau D) qui présente des "fissures" aciculaires (Fig. VI.42.) et des nodules de phase verte empiétant sur une ou plusieurs de ces "fissures" (Fig. VI.43.).

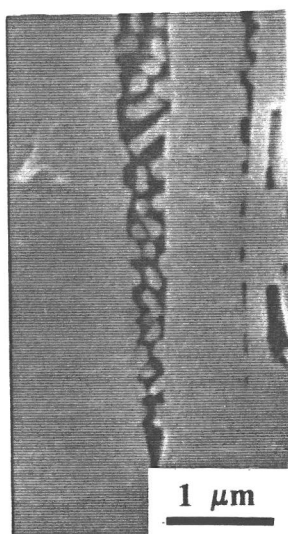


Figure VI.42. : Profil aciculaire d'une "fissure" (matériau de type D).

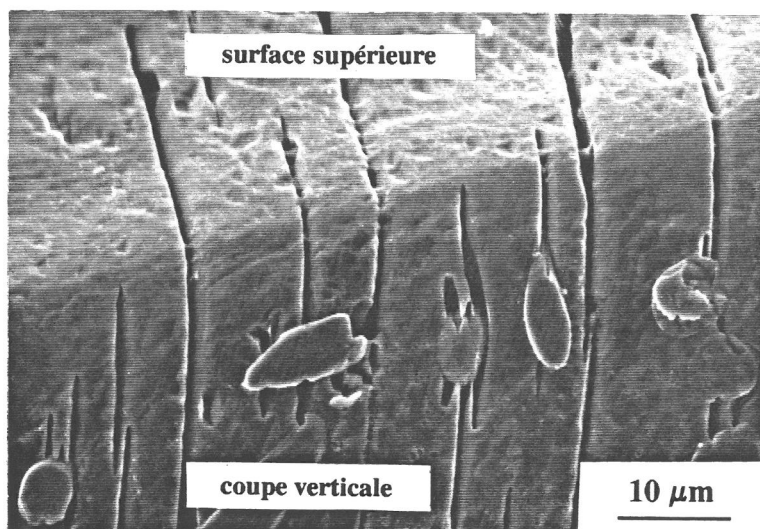
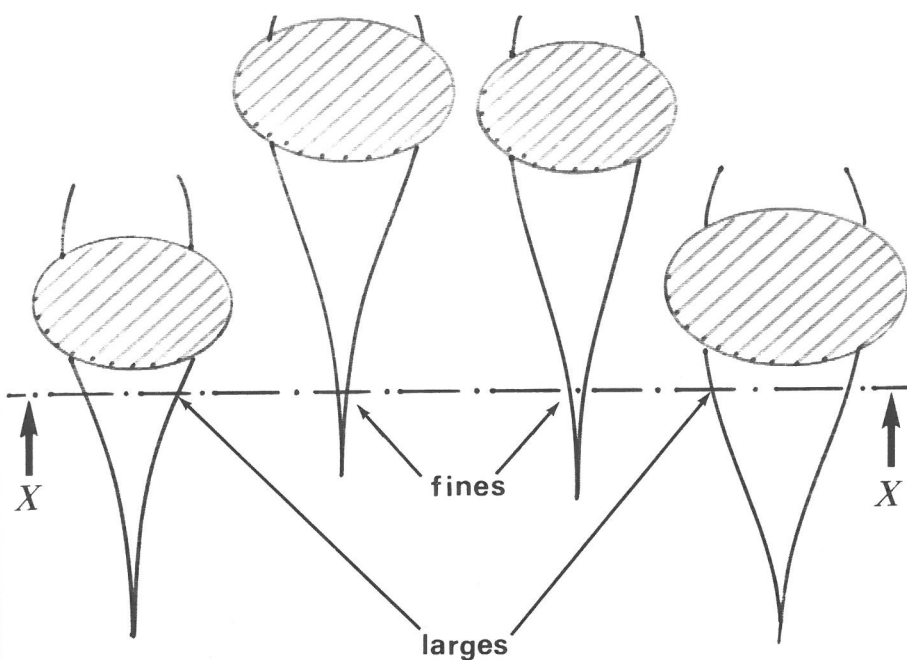
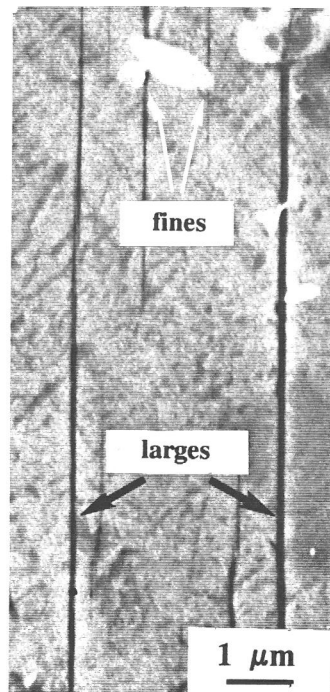


Figure VI.43. : Nodules de phase verte empiétant sur une ou plusieurs "fissures" aciculaires.

Il permet aussi d'expliquer la présence concomitante de larges et fines "fissures" observées sur les matériaux de type A, B ou C (Fig. VI.17.), comme le montre le schéma de la figure VI.44.



(a) : coupe X.



(b) : vue de dessus de la coupe X.

Figure VI.44. : Schéma (a) et photo (b) représentant le réseau de "fissures" parallèles larges et fines (matériau de type A).

Comme le laisse prévoir le mécanisme proposé, les larges "fissures" observées sont discontinues et peu profondes. Ceci laisserait augurer d'un possible passage du courant supraconducteur dans la direction perpendiculaire aux plaquettes.

Toutefois, les plaquettes se clivent aisément (paragraphe VI.3.1.c.) indiquant que le prolongement des "fissures" parallèles constitue une zone perturbée.

VI.4.4. Rôle des surfaces libres dans le développement de la texturation

Comme nous l'avons déjà signalé, aucun gradient thermique axial n'était imposé à nos échantillons pendant la texturation. Les gradients thermiques radiaux détectés dans le four étaient quant à eux faibles ($\pm 1^\circ\text{C.cm}^{-1}$).

De plus les figures de pôles ont montré que les surfaces libres de nos matériaux présentent toutes une orientation cristallographique préférentielle ; l'axe [331] (ou quelquefois [301]) de la maille orthorhombique (a ; b ; c) est quasi normal à toutes les surfaces de l'échantillon (Fig. VI.10.). Ces résultats suggèrent que la texturation est plus contrôlée par les surfaces libres du matériau que par les faibles gradients thermiques existants.

L'écart angulaire Φ mesuré entre l'axe [331] et la normale aux surfaces observées est d'environ 4 à 12°. Cette dispersion ne permet pas de déterminer avec certitude la nature du plan cristallographique constituant l'interface solide-gaz. Toutefois, dans la mesure où cette dispersion est de l'ordre de grandeur des écarts à la planéité des surfaces observées, nous considérerons que l'interface solide-gaz peut être constituée par les plans (113) ou (226) (ou éventuellement (103) ou (206)), seuls plans denses perpendiculaires à l'axe [331] (ou [301]). Néanmoins nous avons reporté au tableau VI.45. tous les axes cristallographiques [u v w] faisant un angle $\Phi \leq 12^\circ$ avec l'axe [331] et les familles de plans (hkl) qui leur sont perpendiculaires.

Tableau VI.45. :
Axes cristallographiques situés à $\Phi \leq 12^\circ$ de l'axe [331]
et familles de plans perpendiculaires

Φ (degré)	[u v w]	(hkl)
4,3	[9 9 2]	(112)
6,5	[18 18 3]	(223)
8,8	[9 9 1]	(111) et (222)
11	[18 18 1]	(221)
12	[3 3 2]	(116)

Dans un processus de croissance cristalline contrôlé par la thermodynamique (processus lent), les cristaux tendent à se développer de telle sorte que leur excès d'énergie de Gibbs de surface soit minimal. Ceci conduit à favoriser la croissance de certaines surfaces au détriment des autres. Il est possible d'estimer l'excès d'enthalpie libre $\Delta H_s(hkl)$ d'une interface plan (hkl)-vide à partir des caractéristiques mécaniques d'un matériau ionocovalent en utilisant la relation :

$$\Delta H_s(hkl) = \frac{E_{[uvw]} \cdot d}{4\pi^2} \quad (I)$$

où $E_{[u \ v \ w]}$ est le module d'Young dans la direction $[u \ v \ w]$ perpendiculaire aux plans (hkl) et d est la distance minimale entre plans de la famille (hkl) en l'absence de contrainte.

L'excès d'entropie de la surface d'un solide étant généralement faible, nous nous proposons de comparer les valeurs de $\Delta H_s(hkl)$ des plans les plus compacts de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ afin de déterminer les plans cristallins dont l'excès d'énergie de Gibbs est le plus faible.

Pour évaluer le module d'Young $E_{[u \ v \ w]}$, nous disposons initialement des constantes élastiques C_{ij} d'un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ orthorhombique, déterminées selon les directions cristallographiques [100], [010] et [001]. Ces valeurs ont été obtenues à partir de mesures ultrasonores à température ambiante [VI.6.].

Elles sont définies par la relation :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (i = 1 ; 2; \dots 6)$$

où σ_i et ε_j sont les composantes respectives des vecteurs contrainte et déformation dans le repère R constitué par les axes [100], [010] et [001] de la structure. Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ étant orthotrope, le nombre de constantes élastiques indépendantes se réduit aux 9 valeurs reportées dans le tableau VI.46.

Tableau VI.46. :
Constantes élastiques indépendantes de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ orthorhombique.

Nature	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
Valeur (GPa)	223	244	138	61	47	97	37	89	93

La matrice de rigidité Q définie par $\sigma = [Q]\varepsilon$ s'écrit alors :

$$Q = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Son inverse constitue la matrice des constantes de souplesse S_{ij} définies par :

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (i = 1 ; 2 ; \dots 6)$$

Il a été montré [VI.7.] qu'elle peut s'exprimer aussi par :

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{-\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{E_2} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_6} \end{bmatrix}$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et G le coefficient de couplage.

Il est donc possible de calculer les modules d'Young E_1 , E_2 et E_3 respectivement selon les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ à partir des coefficients C_{ij} , en inversant la matrice Q . Les valeurs obtenues sont 160 GPa, 180 GPa et 102 GPa respectivement.

En utilisant la même méthode, il est possible de calculer un module d'Young $E_{[u \ v \ w]}$ selon une direction quelconque $[u \ v \ w]_R$ du repère R , à partir des coefficients d'élasticité C^*_{ij} d'un nouveau repère, noté R^* et obtenu par rotation de R afin que l'axe $[1 \ 0 \ 0]_{R^*}$ coïncide avec l'axe $[u \ v \ w]_R$. Ce changement de repère peut se décomposer en deux rotations successives d'angles θ et φ définis comme suit :

$$\begin{array}{ccccc} \text{rotation d'angle } \theta & & \text{rotation d'angle } \varphi & & \\ R \text{-----} & > & R' & \text{-----} & > & R^* \\ \text{autour de } [001]_R & & & \text{autour de } [010]_{R'} & & \end{array}$$

soit encore :

$$\begin{array}{ccc} & \text{rotations} & \\ [u \ v \ w]_R & \text{-----} & > & [1 \ 0 \ 0]_{R^*} \\ & \text{d'angles } \theta \text{ et } \varphi & \end{array}$$

Les angles θ et φ vérifient les relations suivantes :

$$\text{tg } \theta = \frac{v}{u}$$

$$\text{tg } \varphi = \frac{3w}{\sqrt{u^2 + v^2}}$$

Les nouvelles constantes d'élasticité indépendantes C^*_{ij} exprimées dans le repère R^* peuvent alors s'écrire comme une combinaison linéaire de celles relatives au repère R . Il vient :

$$\begin{aligned} C^*_{11} &= \frac{1}{8} \left[\frac{1}{8} (3 + 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{11} + \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{22} + \left(\frac{C_{12}}{4} + \frac{C_{66}}{2} \right) (1 - \cos 4\theta) \right] \times \\ &\quad (3 + 4 \cos 2\varphi + \cos 4\varphi) + \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\varphi + \cos 4\varphi) C_{33} + \left(\frac{C_{13}}{4} + \frac{C_{55}}{2} \right) (1 - \cos 4\varphi) \\ C^*_{22} &= \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{11} + \frac{1}{8} (3 + 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{22} + \left(\frac{C_{12}}{4} + \frac{C_{66}}{2} \right) (1 - \cos 4\theta) \\ C^*_{33} &= \left[\frac{1}{8} (3 + 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{11} + \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{22} + \left(\frac{C_{12}}{4} + \frac{C_{66}}{2} \right) (1 - \cos 4\theta) \right] \times \\ &\quad \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\varphi + \cos 4\varphi) + \frac{1}{8} (3 + 4 \cos 2\varphi + \cos 4\varphi) C_{33} + \left(\frac{C_{13}}{4} + \frac{C_{55}}{2} \right) (1 - \cos 4\varphi) \\ C^*_{23} &= C_{23} \end{aligned}$$

$$C_{13}^* = \left[\frac{1}{8} (C_{33} + \frac{1}{8} (3 + 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{11} + \frac{1}{8} (3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) C_{22} + (\frac{C_{12}}{4} + \frac{C_{66}}{2}) (1 - \cos 4\theta)) - \frac{C_{55}}{2} \right] \\ (1 - \cos 4\theta) + \frac{C_{13}}{4} (3 + \cos 4\theta)$$

$$C_{12}^* = \frac{C_{12}}{4} (3 + \cos 4\theta) + (1 - \cos 4\theta) \left[\frac{1}{8} (C_{11} + C_{22}) - \frac{C_{66}}{2} \right]$$

La nouvelle matrice de rigidité Q^* s'écrit :

$$Q^* = \begin{bmatrix} C_{11}^* & C_{12}^* & C_{13}^* & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^* & C_{22}^* & C_{23}^* & 0 & 0 & 0 \\ C_{13}^* & C_{23}^* & C_{33}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44}^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}^* \end{bmatrix} = P^*$$

Il est alors possible de calculer le module d'Young $E_{[u \ v \ w]}$ selon la direction $[100]$ du nouveau repère R^* ($\equiv [u \ v \ w]$ de R), à partir des coefficients C_{ij}^* . En effet $E_{[u \ v \ w]R}$ vérifie la relation :

$$E_{[u \ v \ w]R} = \frac{\text{déterminant de } Q^*}{\text{déterminant de } P^*}$$

soit encore :

$$E_{[u \ v \ w]R} = \frac{C_{11}^* C_{22}^* C_{33}^* + 2 C_{12}^* C_{23}^* C_{31}^* - C_{11}^* C_{23}^{*2} - C_{22}^* C_{31}^{*2} - C_{33}^* C_{12}^{*2}}{C_{22}^* C_{33}^* - C_{23}^{*2}}$$

Les valeurs numériques de $E_{[u \ v \ w]R}$ et les excès d'enthalpie de surface $\Delta H_s(hkl)$ ainsi obtenus pour les principales familles de plans cristallins perpendiculaires à chaque direction $[u \ v \ w]$ sont reportés dans le tableau VI.47.

Ce calcul permet de distinguer parmi les plans les plus compacts ceux dont l'excès d'enthalpie de surface est le plus faible. Les angles Φ et Φ' que fait l'axe cristallographique $[u \ v \ w]$ respectivement avec les axes $[331]$ et $[301]$ sont reportés dans le tableau VI.48.

Tableau VI.47. :

Modules d'Young $E_{[u \ v \ w]}$ et excès d'enthalpie $\Delta H_s(hkl)$ d'une surface constituée du plan (hkl) de la maille $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Plans (hkl)	Direction perpendiculaire [u v w]	Module d'Young $E_{[u \ v \ w]}$ (GPa)	d_{hkl} (Å)	Excès d'enthalpie de surface $\Delta H_s(hkl)$ (J.m ⁻²)
0 0 2	0 0 1	102,48	5,81	1,51
0 0 6	0 0 1	102,48	1,96	0,51
0 1 2	0 9 2	150,77	3,22	1,23
0 1 6	0 3 2	112,44	1,75	0,50
0 2 0	0 18 0	180,46	1,92	0,88
0 2 1	0 18 1	177,64	1,90	0,85
0 2 2	0 9 1	170,24	1,83	0,79
0 2 3	0 6 1	160,58	1,73	0,70
0 2 6	0 3 1	134,61	1,37	0,47
1 0 2	9 0 2	145,50	3,22	1,19
1 0 6	3 0 2	112,57	1,75	0,50
1 1 2	9 9 2	156,18	2,47	0,98
1 1 6	3 3 2	121,70	1,59	0,49
1 2 0	1 2 0	175,30	1,72	0,76
1 2 1	9 18 1	173,37	1,70	0,75
1 2 2	9 18 2	168,13	1,65	0,70
1 2 3	3 6 1	160,87	1,58	0,64
1 2 6	3 6 2	138,40	1,29	0,45
2 0 0	18 0 0	160,00	1,92	0,78
2 0 1	18 0 1	158,98	1,90	0,76
2 0 2	9 0 1	155,98	1,83	0,72
2 0 3	6 0 1	151,26	1,73	0,66
2 0 6	3 0 1	133,77	1,37	0,46
2 1 0	2 1 0	163,02	1,72	0,71
2 1 1	18 9 1	161,98	1,70	0,70
2 1 2	18 9 2	158,97	1,65	0,66
2 1 3	6 3 1	154,38	1,58	0,62
2 1 6	6 3 2	137,34	1,29	0,45
2 2 0	1 1 0	168,55	1,36	0,58
2 2 1	18 18 1	167,64	1,35	0,57
2 2 2	9 9 1	165,02	1,33	0,55
2 2 3	6 6 1	161,05	1,29	0,52
2 2 6	3 3 1	145,57	1,12	0,41

Tableau VI.48. :
Plans (hkl) à faible valeur de $\Delta H_S(hkl)$ et angles Φ ou Φ' que fait l'axe [u v w]
respectivement avec [331] ou [301].

Plans (hkl)	Direction perpendiculaire [u v w]	$\Delta H_S(hkl)$ (J.m ⁻²)	Φ (degré)	Φ' (degré)
2 2 6	3 3 1	0,41	0°	
1 2 6	3 6 2	0,45	57,5°	63,5°
2 0 6	3 0 1	0,46		0°
1 1 6	3 3 2	0,49	12°	
1 0 6	3 0 2	0,50		15°
0 0 6	0 0 1	0,51	76,7°	71,5°
2 2 3	6 6 1	0,52	6,5°	
2 2 2	9 9 1	0,55	8,8°	

Il est à noter que parmi tous les plans de très faible excès d'enthalpie de surface, seules les familles (126) et (006) ne sont pas compatibles avec les résultats des études par figure de pôles. En effet tous les autres plans de faible valeur de $\Delta H_S(hkl)$ ont une normale qui fait un angle inférieur à 15° avec la direction [331] ou [301].

Ce calcul ne prend en compte que la contribution enthalpique ($\Delta H_S(hkl)$). Dans le cas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, l'interaction entre l'oxygène de l'atmosphère et la surface du solide, qui n'est pas négligeable, doit contribuer à une modification de l'entropie. Les surfaces libres de faible valeur de $\Delta H_S(hkl)$ les plus stables sont donc celles dont l'excès d'entropie de surface est le plus grand ($\Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_S$), c'est-à-dire celles dont l'interaction avec l'oxygène gazeux entraîne un accroissement notable du désordre.

Il est donc raisonnable de penser que les plans riches en oxygène et/ou en lacunes d'oxygène dont le désordre s'accroît dès lors qu'ils sont en contact direct avec l'atmosphère à température élevée, sont à même de constituer des surfaces libres particulièrement stables.

En combinant ces considérations sur la contribution entropique aux calculs précédents, il apparaît que les plans (hkl) d'excès d'énergie de Gibbs de surface les plus faibles pourraient correspondre aux familles (226), (206) et (222) (Fig. VI.49.).

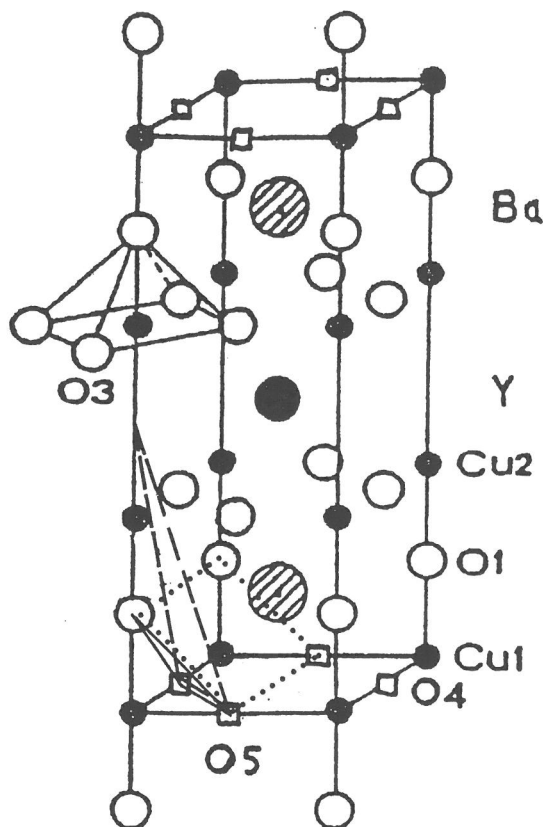


Figure VI.49. : Schéma représentant les plans (226), (206) et (222) susceptibles de constituer les surfaces libres du matériau texturé.

Il faut noter que les calculs de $\Delta H_s(hkl)$ ne sont qu'indicatifs dans la mesure où les grandeurs utilisées (C_{ij}) avaient été déterminées à température ambiante sur un cristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ de structure orthorhombique et non à la température de cristallisation dans le cas d'un matériau de structure quadratique. Par ailleurs, la relation (I) utilisée a été établie dans le cas d'un solide où tous les plans perpendiculaires à une même direction $[u \ v \ w]$ ont la même composition : ce n'est bien sûr pas le cas du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Toutefois les conclusions obtenues, qui ne sont pas en désaccord avec les résultats des figures de pôles, montrent que la texturation peut se produire spontanément sans aucun gradient extérieur du simple fait de la minimisation d'énergie de Gibbs du système.** Cette texturation naturelle a malheureusement peu de chance d'être parfaite, si elle n'est pas assistée d'une contrainte extérieure (champ magnétique, gradient thermique, pression) dans la mesure où plusieurs familles de plans sont susceptibles de constituer une surface libre et où chaque face de l'échantillon assure sa propre germination.

VI.5. CARACTERISATION DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES MATERIAUX TEXTURES : CORRELATIONS MICROSTRUCTURE-PROPRIETES

VI.5.1. Evolution des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique avec la température et l'orientation de l'échantillon

L'évolution des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique d'un échantillon cubique prélevé dans un matériau de type A a été étudiée en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué parallèlement aux axes X, Y ou Z définis sur le schéma de la figure VI.50. Les mesures ont été effectuées au CRTBT de Grenoble à l'aide d'un magnétomètre à extraction équipé d'une bobine supraconductrice pouvant atteindre 8 Tesla.

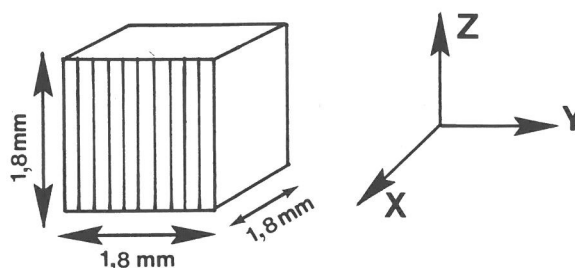


Figure VI.50. : Schéma représentant les différentes orientations du champ magnétique utilisées pour caractériser un échantillon texturé de forme cubique (matériau de type A).

Orientation : H parallèle à Y

Les observations par microscopie électronique en transmission indiquent que l'axe Y ne coïncide pas toujours rigoureusement avec l'axe cristallographique [001]. Nous considérerons toutefois que pour cette configuration le courant induit dans l'échantillon circule parallèlement aux plaquettes. Les cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique obtenus pour différentes températures sont présentés à la figure VI.51.

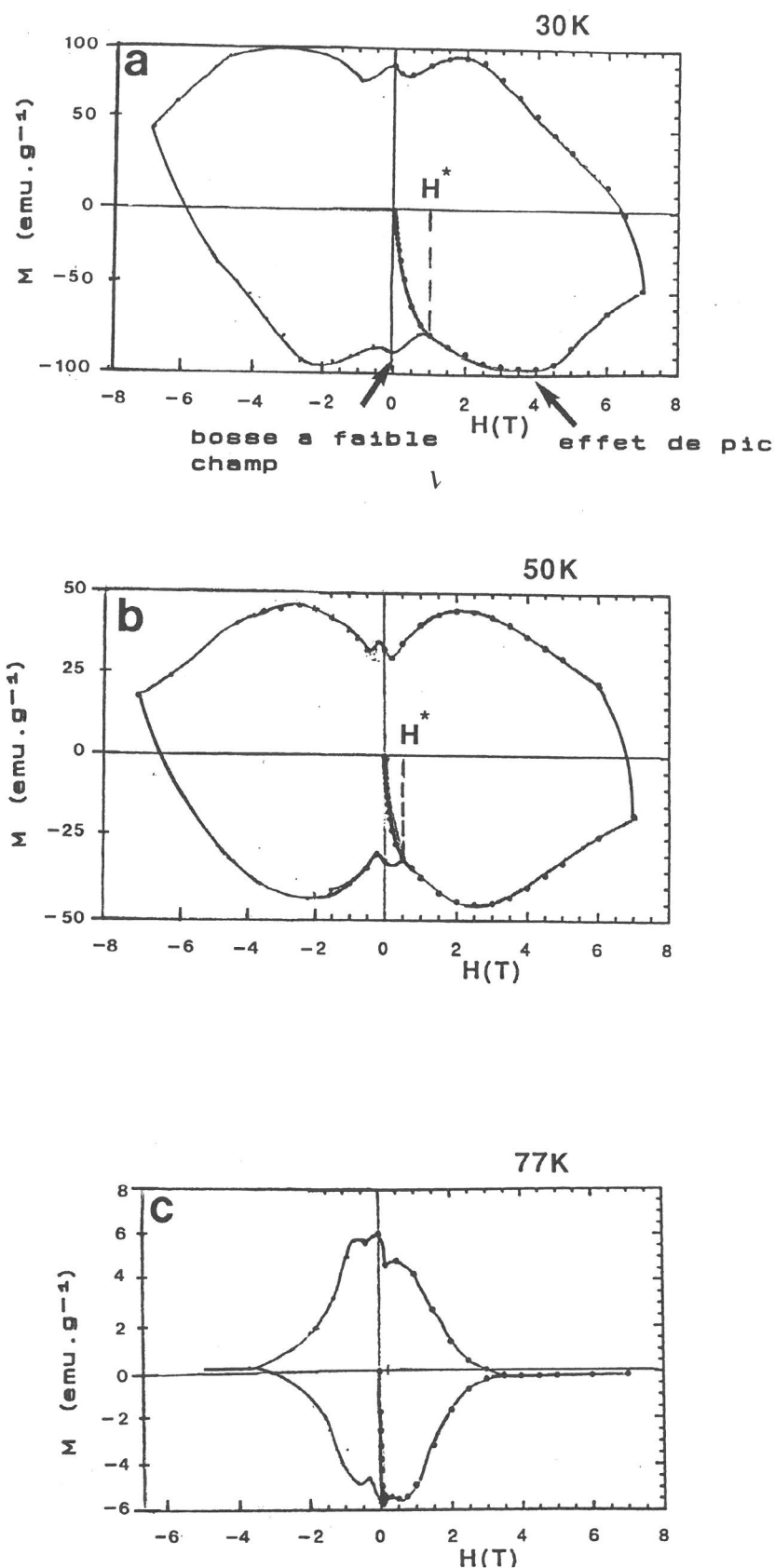


Figure VI.51. : Cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique obtenus à différentes températures (le champ magnétique est appliqué parallèlement à Y).

La largeur de l'hystérèse et le champ magnétique de pénétration totale du flux H^* , pour lequel la courbe de première aimantation rejoint l'enveloppe du cycle d'hystérésis, diminuent fortement lorsque la température augmente. H^* atteint seulement 0,15 Tesla à 77 K. Il est à noter qu'à 77 K, l'aimantation devient réversible au delà d'un champ magnétique relativement faible de l'ordre de 3 Tesla. Un trait caractéristique de ces cycles est la présence d'une bosse à faible champ sur la courbe enveloppe. Celle-ci s'étend sur un large domaine de champ magnétique à basse température (Fig. VI.51.a.). Senoussi et al. [VI.8.] suggèrent que cette bosse est liée au comportement singulier de l'aimantation d'équilibre à faible champ ; celle-ci diverge en effet de manière logarithmique quand H tend vers H_{C1} , produisant ainsi une brusque augmentation de la densité de courant critique J_C .

Un second pic correspondant à un maximum d'irréversibilité est observé pour des champs magnétiques d'autant plus élevés que la température est basse. Il est suivi d'une chute rapide de l'irréversibilité. Il s'agit là d'un phénomène connu en supraconductivité sous le nom d'"effet de pic" et généralement attribué à un effet de "pinning" résonnant. Cet effet peut être considéré comme le résultat de la présence de défauts périodiques qui conduiraient à un ajustement du réseau de vortex sur ce réseau de défauts chaque fois que l'induction correspondrait à $l = n \cdot a$ (l étant la maille du réseau de défauts et a celle du réseau de vortex). Dans l'hypothèse d'un réseau de vortex triangulaire isotrope, la dimension a de ce réseau vaut $\sqrt{3}/2 \times \sqrt{\Phi_0/B}$ où B est l'induction magnétique et Φ_0 , le quantum de flux, est égal à $2,07 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2$. Dans le domaine de température étudié, la dimension de ces domaines est de l'ordre de quelques centaines d'angströms : $a \approx 200 \text{ Å}$ à 30 K et $a \approx 500 \text{ Å}$ à 77 K. Les déformations du réseau cristallin, mis en évidence par microscopie électronique à haute résolution, se manifestent par l'existence de domaines cohérents sur quelques centaines d'angströms, (Fig. VI.31.) ; ces fluctuations d'orientation pourraient donc être à l'origine de cet effet de pic.

Orientation : H parallèle à X ou H parallèle à Z

Dans ce cas, le champ magnétique est appliqué parallèlement aux plaquettes. Les cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique obtenus pour différentes températures sont présentés à la figure VI.52. Il n'apparaît aucune anomalie particulière ; seule la bosse à faible champ est encore visible sur la courbe enveloppe du cycle.

L'effet de pic, précédemment envisagé, n'est plus détectable. Par ailleurs, la largeur des cycles diminue progressivement quand la température augmente. Il est à noter que dans cette configuration l'aimantation est encore complètement irréversible à 77 K pour un champ magnétique de 6 Tesla, alors que pour l'orientation $H//Y$, elle était réversible au delà de 3 Tesla.

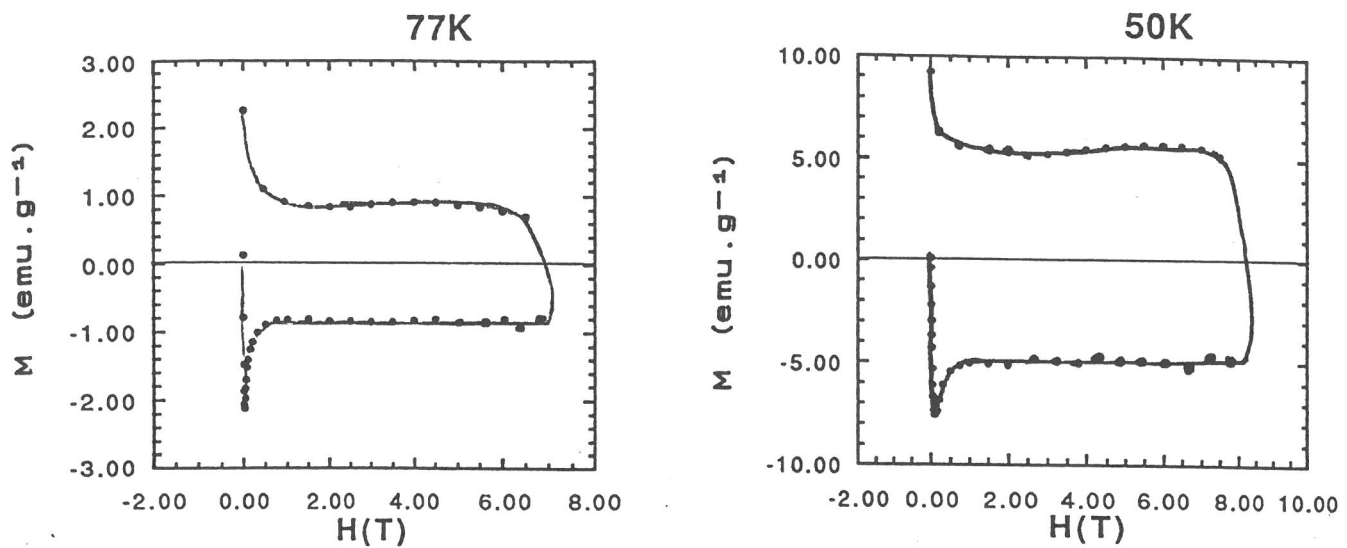


Figure VI.52. : Cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique obtenus lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux plaquettes.

VI.5.2. Evolution de la susceptibilité avec la température sous faible champ magnétique

Les propriétés supraconductrices des matériaux texturés ont été étudiées sur une barrette de $1,8 \times 1,8 \times 10,2 \text{ mm}^3$ prélevée au sein d'un domaine texturé. Elle a été découpée de sorte que l'axe Z de la barrette soit parallèle aux plans (001), les axes X et Y ne coïncidant pas nécessairement avec les axes cristallographiques (Fig. VI.53.).

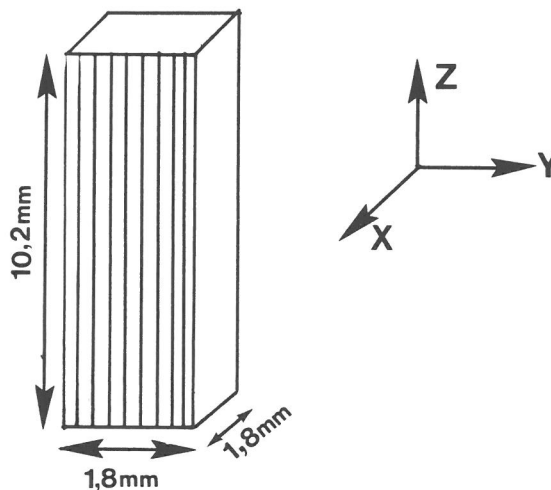


Figure VI.53. : Schéma de la barrette texturée.

VI.5.2.a. Evolution thermique de la susceptibilité sous champ constant

La variation avec la température de la susceptibilité sous champ constant de la barrette texturée est comparée à la figure VI.54. avec celle d'une céramique frittée à 920°C.

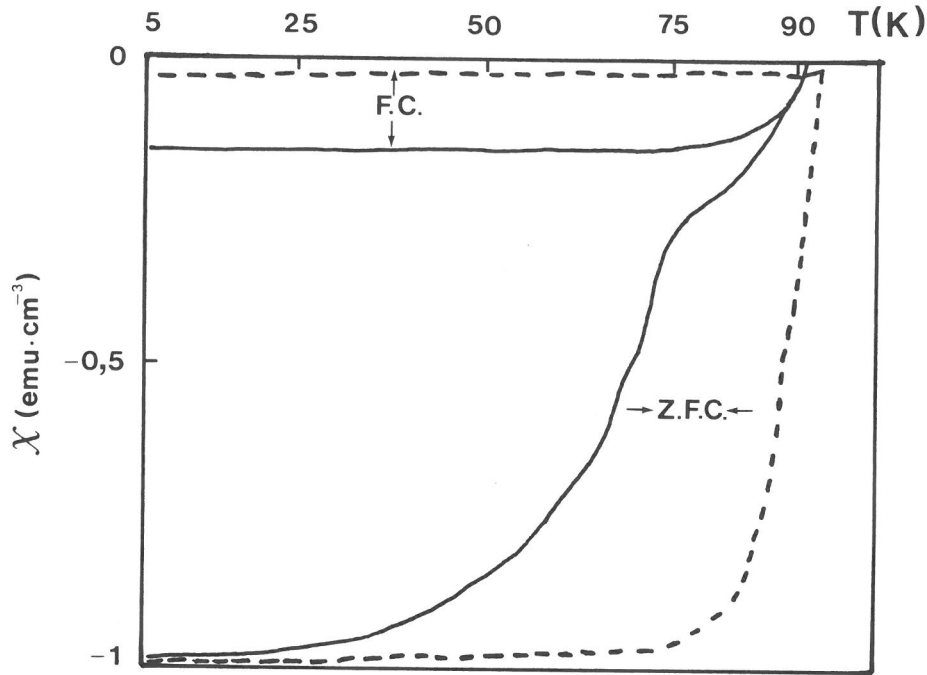


Figure VI.54. : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ($H = 100$ Oe) d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittée à 920°C (—) et de la barrette texturée prélevée dans un matériau de type A (- - - - -).

* Susceptibilité magnétique après refroidissement à champ nul

La courbe relative au matériau texturé présente une transition plus étroite et à température plus élevée ($T \approx 85$ K) que celle de la céramique frittée. Ce comportement peut s'expliquer en considérant que le matériau texturé présente une composition en oxygène plus homogène et une structure constituée de grains alignés. De plus, la teneur moyenne en oxygène d'un matériau texturé est supérieure à celle de la céramique frittée ($7 - \delta \approx 6,71$). Ceci suggère qu'au cours du refroidissement lent sous oxygène, l'oxygénation du matériau texturé est facilitée par les nombreuses "fissures" délimitant les plaquettes et par l'absence des carbonates résiduels, préalablement décomposés au cours du traitement thermique ($T > 1000^\circ\text{C}$).

* Susceptibilité magnétique après refroidissement sous champ constant $H = 100$ Oe

La courbe relative au matériau texturé indique un signal diamagnétique quasiment nul. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une densité élevée de défauts favorables au piégeage du flux [I.7.].

VI.5.2.b. Evolution thermique de la susceptibilité sous champ magnétique alternatif

Les évolutions thermiques de la susceptibilité alternative des matériaux $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturés de type A, B et C sont présentées à la figure VI.55., où sont également regroupées des données concernant la microstructure et les teneurs moyennes en oxygène correspondantes.

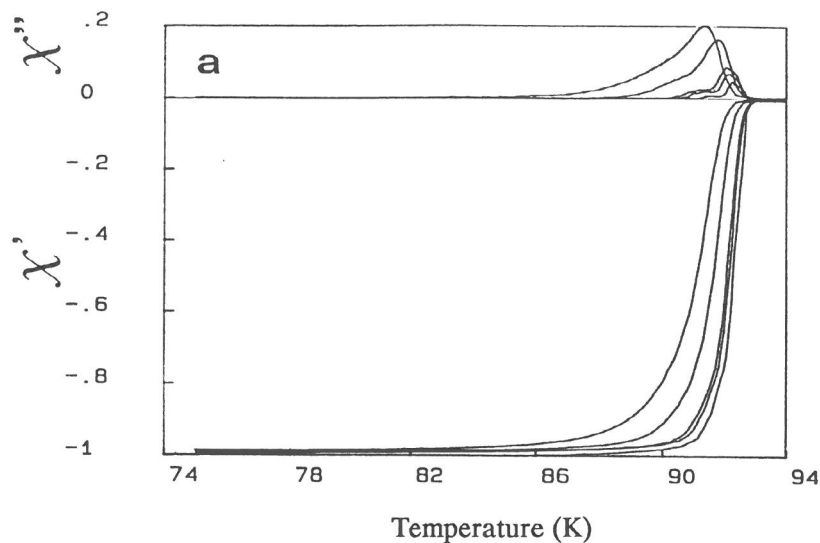
L'évolution thermique de la susceptibilité a été étudiée pour différentes amplitudes d'un champ magnétique (0,1 à 10 Oe) orienté parallèlement au plan des "fissures" (001). Les courants induits au sein de l'échantillon circulent donc perpendiculairement aux plaquettes.

Les courbes relatives à chaque type de matériau (Fig. VI.55.a, b et c) présentent une transition supraconductrice étroite et une température de transition (T_C onset) voisine de 93 K. En revanche, la dépendance en champ magnétique de la susceptibilité est fonction de la composition initiale ; la barrette prélevée dans le matériau de type B (correspondant à une composition initiale 1:2:3 + 5 % CuO-BaCuO_2) présente la plus faible dépendance en champ magnétique.

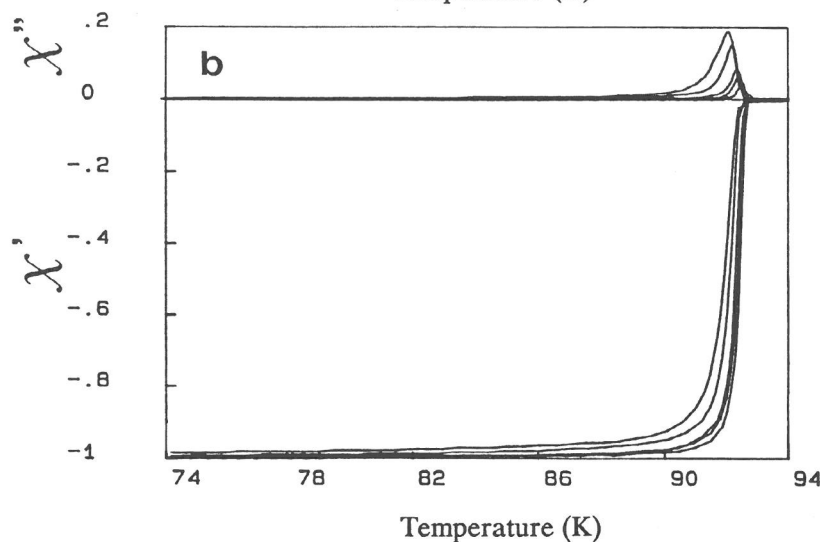
Cas d'une barrette prélevée dans un matériau de type C (composition initiale 1:2:3 + 10% CuO-BaCuO_2).

La densité de "fissures" parallèles au sein de ce type de matériau et la teneur moyenne en oxygène sont faibles. L'influence plus importante du champ magnétique sur la susceptibilité par rapport à celle de l'échantillon B pourrait donc résulter de la présence d'inhomogénéités de composition en oxygène. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un recuit de la barrette C à 450°C sous oxygène pendant 24 heures. La figure VI.56. présente les variations thermiques de la susceptibilité alternative avant et après ce traitement thermique. Les teneurs moyennes en " Cu^{3+} " déterminées par dosage avant et après le recuit à 450°C sont reportées dans le tableau VI.57.

Matériau de type	A
Composition initiale	1:2:3
Epaisseur des plaquettes	5-10 μm
Densité de "fissures" parallèles	importante
7- δ teneur en oxygène	6,82



Matériau de type	B
Composition initiale	1:2:3 + 5 % CuO-BaCuO_2
Epaisseur des plaquettes	10-40 μm
Densité de "fissures" parallèles	moyenne
7- δ teneur en oxygène	6,78



Matériau de type	C
Composition initiale	1:2:3 + 10 % CuO-BaCuO_2
Epaisseur des plaquettes	40-100 μm
Densité de "fissures" parallèles	faible
7- δ teneur en oxygène	6,72

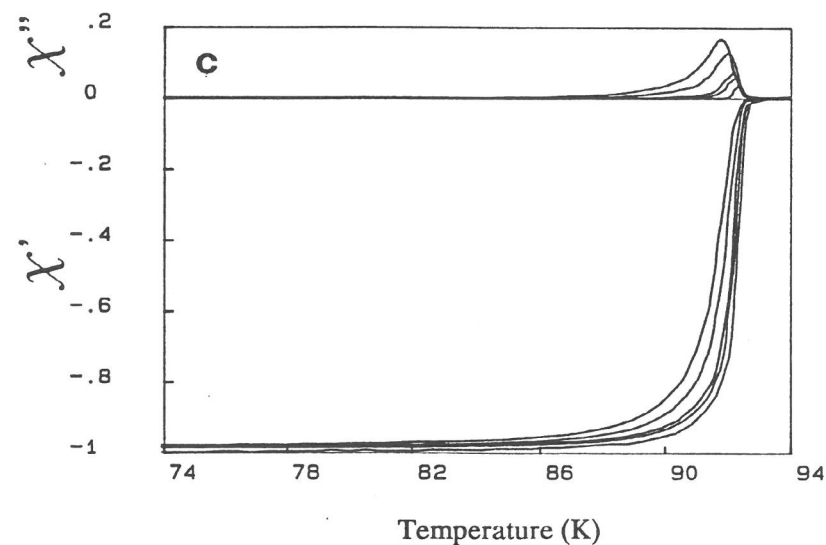


Figure VI.55. : Evolution thermique de la susceptibilité alternative des différents types de matériaux étudiés - et - Données caractéristiques de leur microstructure et de leur composition.

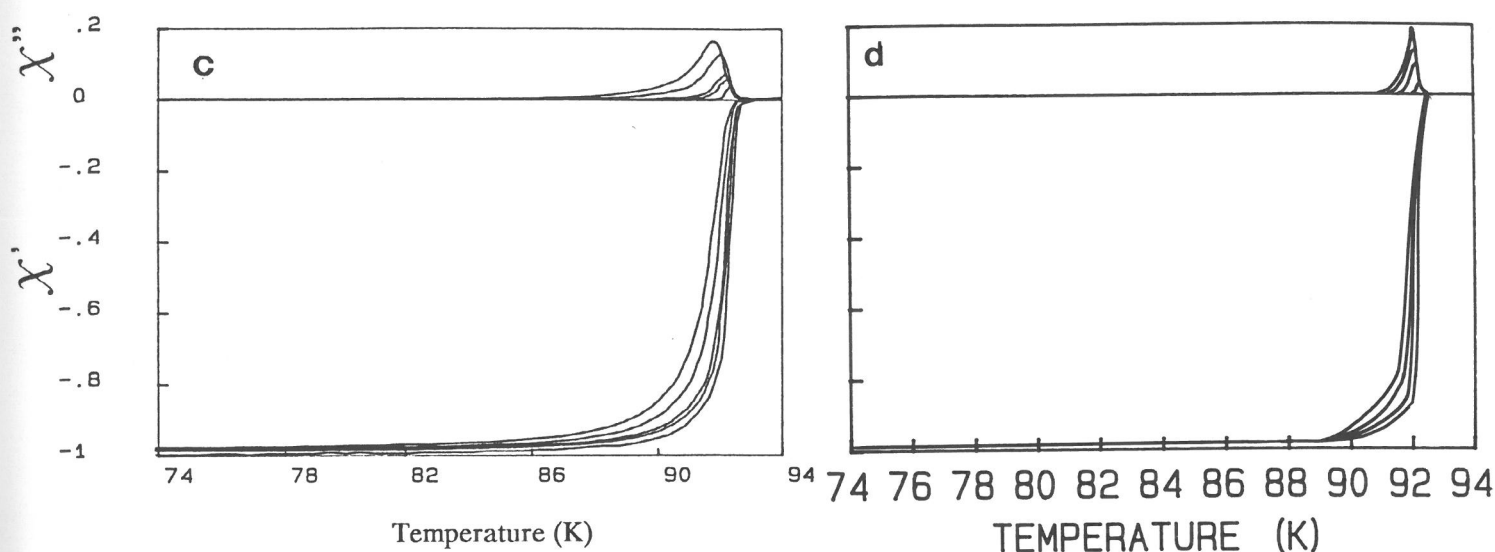


Figure VI.56. : Evolution thermique de la susceptibilité alternative d'une barrette prélevée au sein d'un matériau de type C avant (c) et après (d) un recuit sous oxygène.

**Tableau VI.57. :
Teneur moyenne en " Cu^{3+} " d'une barrette prélevée
au sein d'un matériau de type C avant et après un recuit à 450°C .**

Traitement thermique	avant recuit à 450°C	après recuit à 450°C
Nombre de mole de " Cu^{3+} " par g. d'échantillon	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$

Ce recuit sous oxygène, qui a pour effet de réoxyder le matériau et d'homogénéiser la teneur en oxygène au sein des plaquettes, contribue à diminuer l'influence du champ magnétique sur la susceptibilité alternative. Ce résultat confirme l'existence d'un gradient d'oxygène dans le matériau de type C non recuit et constitué de plaquettes épaisses ($40\text{-}100\ \mu\text{m}$).

Cas d'une barrette prélevée dans un matériau de type A (composition initiale 1:2:3)

Bien que la teneur moyenne en oxygène de ce matériau ($7 - \delta = 6,82$) soit légèrement supérieure à celles des échantillons de type B et C, les variations thermiques de la susceptibilité alternative sont beaucoup plus dépendantes du champ appliqué (Fig. VI.55.).

Il apparaît donc que plus la densité de fissures parallèles est élevée, plus la susceptibilité alternative du matériau est sensible au champ magnétique. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution thermique de la susceptibilité alternative d'un échantillon cubique prélevé dans un matériau de type A a été étudiée pour un champ magnétique parallèle aux axes Z et Y définis sur le schéma de la figure VI.50. Les évolutions thermiques de la susceptibilité sont présentées à la figure VI.58.

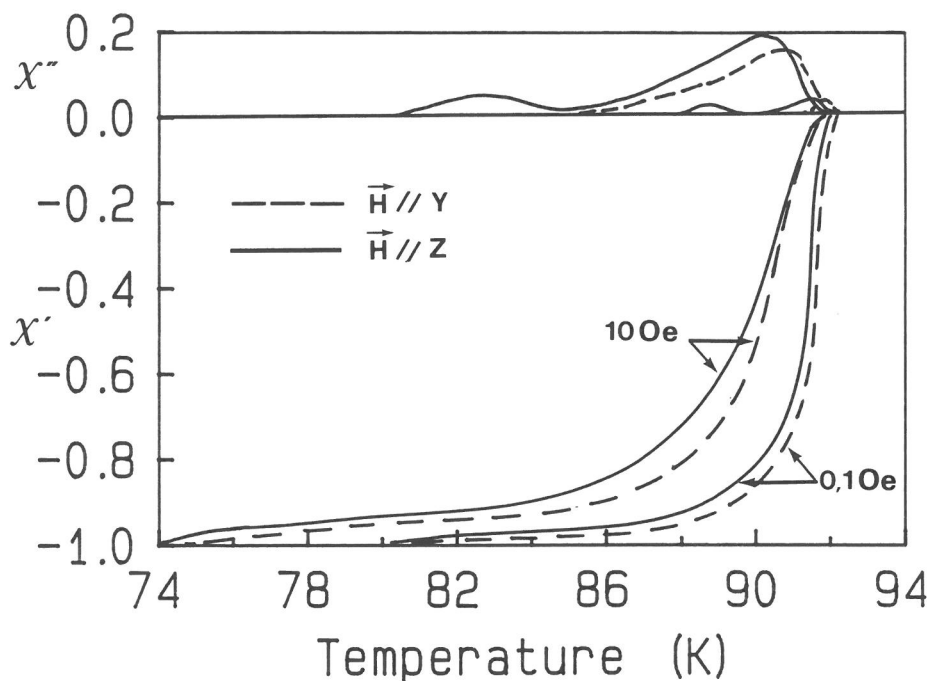


Figure VI.58. : Evolutions thermiques de la susceptibilité alternative, pour deux orientations du champ H, d'un échantillon texturé de forme cubique et prélevé dans un matériau de type A.

Orientation : H parallèle à Z

Compte tenu des orientations respectives de l'échantillon et du champ magnétique, le courant induit dans l'échantillon doit circuler perpendiculairement aux plaquettes. Sur la partie imaginaire, χ'' , de la susceptibilité alternative, un épaulement apparaît à basse température ; il correspond à des domaines présentant un comportement de type jonction faible.

Les larges "fissures" qui séparent les plaquettes n'étant pas continues au coeur du matériau (paragraphe VI.3.1.c.), ces domaines pourraient correspondre aux frontières interplaquettes.

Orientation : H parallèle à Y

Dans cette configuration, l'épaulement à basse température n'est plus observé. Le courant induit dans l'échantillon, circulant dans le plan des plaquettes, ne franchit pas les frontières interplaquettes. Ce résultat confirme l'existence de jonctions faibles correspondant aux frontières interplaquettes. La nature des domaines n'a pas été clairement établie ; il pourrait s'agir de défauts plus ou moins étendus liés à des écarts locaux à la stoechiométrie et apparaissant au cours des derniers instants de la formation des plaquettes (paragraphe VI.4.2.).

VI.6. DENSITES DE COURANT CRITIQUE DES MATERIAUX TEXTURES

VI.6.1. Cas d'un matériau constitué de plusieurs domaines texturés

Le matériau texturé étudié avait été obtenu à partir d'une poudre de composition 1:2:3 (matériau de type A). La microstructure de l'échantillon utilisé est schématisée à la figure VI.59.

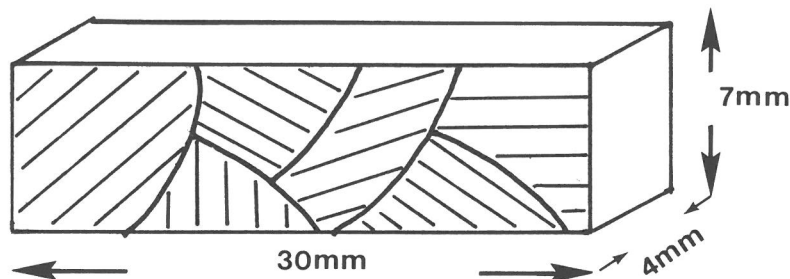


Figure VI.59. : Microstructure d'un matériau de grandes dimensions ($4 \times 7 \times 30 \text{ mm}^3$) constitué de plusieurs domaines texturés.

La densité de courant de transport de ce barreau polydomaine mesurée par la méthode directe (paragraphe III.4.2.), est seulement de 300 A.cm^{-2} à 77 K sous champ magnétique nul.

Le comportement d'un tel matériau est macroscopiquement voisin de celui d'une céramique frittée à basse température. La mauvaise qualité des jonctions entre domaines texturés, fortement désorientés, a déjà été décrite (paragraphe VI.3.1.b.). La présence de larges fissures (Fig. VI.11.) et de phases secondaires entre ces domaines contribue sans doute à limiter considérablement la densité de courant critique.

VI.6.2. Cas d'un barreau prélevé dans un seul domaine texturé

VI.6.2.a. Densité de courant critique à champ magnétique faible

Des mesures de susceptibilité alternative sous champ magnétique faible ($< 100 \text{ mT}$) ont été réalisées à l'Institut du génie électrique de Bratislava sur un barreau prélevé dans un domaine texturé d'un matériau de type A, en appliquant le champ magnétique selon la direction Y définie à la figure VI.53.

L'évaluation des densités de courant critique J_c^Z (a.c.) a été effectuée sur la base du modèle de Bean (annexe IV). Le champ magnétique étant appliqué perpendiculairement aux plaquettes, le calcul a été fait en supposant que les courants supraconducteurs macroscopiques étaient induits à l'échelle de l'échantillon et circulaient parallèlement aux plaquettes, en franchissant les joints séparant les cristallites (Fig. VI.19.). L'influence de la température sur J_c^Z (a.c.) est représentée à la figure VI.60.

La densité de courant critique calculée J_c^Z (a.c.) varie linéairement avec la température entre 90 et 78 K. L'extrapolation à 77 K conduit à une valeur de J_c^Z (a.c.) égale à 12450 A.cm^{-2} .

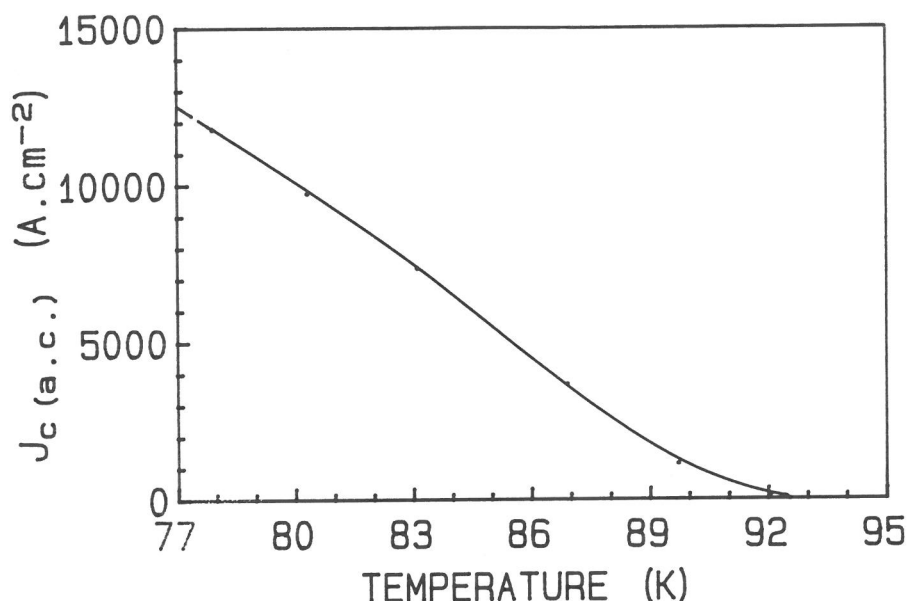


Figure VI.60. : Evolution thermique de J_c^Z (a.c.) (J_c // plaquettes) d'un barreau de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ prélevé dans un seul domaine texturé (matériau de type A).

VI.6.2.b. Densité de courant critique à champ fort

Des mesures d'aimantation ont été réalisées au CRTBT de Grenoble, pour différentes orientations du champ magnétique, sur un cube de 1,8 mm de côté prélevé dans un domaine texturé d'un matériau de type A. La disposition des axes X, Y et Z par rapport au cube est similaire à celle de la figure VI.50. Les mesures ont été effectuées pour H//Y et H//Z.

L'évaluation des densités de courant critique J_c^Z et J_c^Y qui circulent respectivement dans une direction parallèle (H//Y) et perpendiculaire (H//Z) aux plaquettes a été entreprise sur la base du modèle de Bean. Il permet de relier la largeur $\Delta M = 2 \times M_{rem}$ de l'hystérèse du cycle aimantation-champ magnétique à la densité de courant critique J_c par la relation :

$$J_c = \frac{30 M_{rem}}{R} \quad (II)$$

où J_c s'exprime en $A.cm^{-2}$, l'aimantation rémanente, M_{rem} , en $emu.cm^{-3}$ et la demi-épaisseur de l'échantillon, R , en cm.

* H parallèle à Y

La valeur de l'aimantation rémanente mesurée à 77 K est de $13,65 \text{ emu.cm}^{-3}$. La valeur de J_c^Z obtenue à 77 K en utilisant la relation (II) est de 11450 A.cm^{-2} . Elle est très proche de celle calculée pour un champ appliqué faible à partir des mesures de susceptibilité alternative ($J_c^Z(a.c.) = 12450 \text{ A.cm}^{-2}$) dans l'hypothèse d'un courant macroscopique.

Au cours d'une étude récente réalisée sur un matériau similaire au notre, Winter et al. [VI.9.] ont montré que l'aimantation observée pour des champs magnétiques forts ($H > 1 \text{ T}$) était proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon pour cette configuration ; ses résultats sont en accord avec l'hypothèse retenue ici : les courants critiques développés dans la direction parallèle au plan (001), sont des courants macroscopiques.

La comparaison des valeurs de J_c^Z déduites des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation montre que ces courants critiques sont peu affectés par le champ magnétique quand $H > 1 \text{ Tesla}$.

* H parallèle à Z

La valeur de l'aimantation rémanente mesurée à 77 K est de $34,10 \text{ emu.cm}^{-3}$. La valeur de J_c^Y obtenue à 77 K est de 4550 A.cm^{-2} . Cette valeur correspondrait à un courant macroscopique, circulant perpendiculairement aux plaquettes, c'est-à-dire franchissant les jonctions faibles (paragraphe VI.5.).

En fait, Winter propose une interprétation notablement différente dans cette configuration. En effet, l'aimantation mesurée à 77 K était indépendante de l'épaisseur de l'échantillon, indiquant par là même que les courants développés ne correspondaient plus à des courants macroscopiques mais plutôt à des boucles confinées à l'intérieur de chacune des plaquettes qui seraient donc découplées. Dans cette hypothèse, il est possible d'évaluer la densité de courant critique associée à une plaquette.

Comme l'indique le schéma de la figure VI.61., deux densités de courant critique J_c^y et J_c^x sont mises en jeu quand H est parallèle à Z .

Compte tenu des anisotropies de forme et de courant, la relation (II) $M_{rem} = J_c \times R/30$ doit maintenant être remplacée par l'expression suivante :

$$M_{rem} = \frac{\inf(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)}{20} \times \left[1 - \frac{\inf(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)}{3 \times \sup(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)} \right] \quad (III)$$

où $\inf(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)$ et $\sup(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)$ sont respectivement les bornes inférieure et supérieure de $(e.J_c^x ; l_x.J_c^y)$.

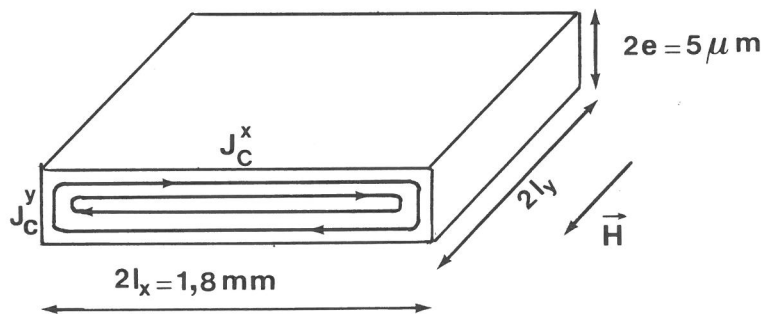


Figure VI.61. : Représentation schématique des boucles de courant induit au sein d'une plaquette par un champ magnétique parallèle à Z .

En admettant que J_c^x et J_c^y correspondent respectivement aux densités de courant critique dans le plan (001) et dans la direction perpendiculaire [001], le rapport J_c^x/J_c^y peut être estimé à environ 100 [VI.10.]. De plus, comme le rapport l_x/e est supérieur à 360, l'approximation $e.J_c^x$ négligeable devant $l_x.J_c^y$ peut être effectuée. De ce fait, l'expression précédente devient :

$$M_{rem} = \frac{e.J_c^x}{20} \quad (IV)$$

Elle conduit à une valeur de J_c^x égale à $1,1.10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ à 77 K ($\equiv J_c$ dans le plan (001)). Cette valeur intrinsèque est très proche de celles obtenues sur des monocristaux ou des couches minces à partir de mesures d'aimantation.

L'hypothèse selon laquelle l'échantillon se comporte comme une juxtaposition de plaquettes non connectées correspondrait assez bien aux observations de microscopie électronique à balayage réalisées sur la surface du matériau texturé où les plaquettes apparaissent délimitées par un réseau de "fissures" parallèles.

Toutefois, au coeur d'un domaine texturé, ces "fissures" sont discontinues et peu profondes (Fig. VI.14.). Ceci suggère que l'échantillon étudié, prélevé au coeur d'un matériau de type A, pourrait en fait se comporter comme la juxtaposition de plaquettes connectées. J_c vérifierait alors la relation $J_c = 30 \times M_{rem}/R$ où R est la demi-épaisseur de l'échantillon. La valeur de J_c obtenue à 77 K serait alors de 4550 A.cm^{-2} .

L'évaluation de la densité de courant critique induite lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan (001) n'est donc pas simple. Elle pourrait dépendre, en effet, de l'endroit où l'échantillon est prélevé ; en surface, l'existence d'un réseau de "fissures" parallèles suggère que les plaquettes puissent être découplées ; au coeur du matériau, ces "fissures" étant au contraire discontinues et peu profondes, les plaquettes pourraient être connectées.

CONCLUSIONS

- Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à établir des corrélations entre la microstructure des matériaux texturés à base de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et leurs propriétés supraconductrices. Cette étude nous a permis d'appréhender l'origine des mécanismes responsables du développement de la texture observé en l'absence de gradient de température notable au cours de la cristallisation lente d'un mélange partiellement fondu de composition voisine de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ceci a été rendu possible par l'addition de quantités variables de BaCuO_2 et de CuO à la poudre de départ. En effet, ces modifications de composition ont permis d'influer sur les quantités respectives de phase verte et de liquide présents au-dessus de la température péritectique et ainsi d'en déterminer les rôles respectifs.

- Des figures de pôles réalisées sur la surface de nos matériaux ont établi clairement que ces derniers sont constitués d'une mosaïque de domaines texturés délimités parfois par des pores ou par une phase secondaire. Ces domaines sont eux-mêmes constitués de plaquettes séparées par des "fissures" parallèles au plan (001). Ces plaquettes sont d'autant plus épaisses que la quantité de CuO-BaCuO_2 ajoutée est importante. **La taille des domaines texturés apparaît d'autant plus grande que l'épaisseur des plaquettes est faible.**

Des observations par microscopie électronique à balayage et en transmission ont permis de mettre en évidence une densité élevée d'impuretés et de défauts au sein de ces matériaux texturés. Des grains de phase verte restent isolés dans la matrice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ du fait de l'écoulement par gravité d'une partie du liquide dans le support de Y_2O_3 . Un excès de CuO-BaCuO_2 contribue à homogénéiser la taille de ces grains et à en réduire le nombre. Il apparaît que les grains de phase verte favorisent la formation de "fissures" parallèles au plan de conduction (001) et contribuent à l'obtention de fines plaquettes plus aisément oxydables. De plus, ils limitent la formation de fissures aléatoires qui sont défavorables au passage du courant supraconducteur. Dès lors, il va de soi que **l'obtention de fortes densités de courant critique dans ces matériaux requiert une densité suffisante de grains de phase verte.**

- Une attention particulière a été portée à l'étude de la nature et du mode de formation des "fissures" parallèles. Les observations par microscopie électronique de nos matériaux ont révélé que ces "fissures" ne traversent pas tout l'échantillon. De plus des phases amorphes ont pu être mises en évidence au niveau des "fissures" parallèles ; ces phases provenant vraisemblablement de la phase liquide présente lors de l'élaboration.

L'ensemble des résultats permet de proposer un mécanisme de texturation, qui met en jeu simultanément :

- (i) **La réaction péritectique $2:1:1 + \text{Liq.} \rightarrow 1:2:3$**
 - (ii) **L'écoulement par gravité du liquide** au travers de l'échantillon et dans le support. La présence de "fissures" parallèles et de grains de phase verte résiduels résulte alors du fait que la réaction péritectique ne peut pas être totale (déficits locaux en liquide surtout dans la partie supérieure de l'échantillon).
 - (iii) **La solidification du liquide résiduel**, sans contact avec la phase verte qui conduit à la formation au niveau des "fissures" parallèles de CuO , de BaCuO_2 ou de phase amorphe riche en cuivre et en baryum. Ce mécanisme est en accord avec les observations réalisées sur des échantillons trempés.
 - (iv) **La minimisation de l'excès d'énergie de Gibbs de l'interface solide-gaz**. Les calculs thermodynamiques effectués montrent que la texturation peut être contrôlée par les surfaces libres du matériau en l'absence de gradient thermique notable. Plusieurs familles de plans (226), (206) et (222) sont susceptibles de constituer les surfaces libres des différentes faces de l'échantillon. L'obtention d'une texturation à longue distance requiert donc l'utilisation d'une contrainte extérieure (champ magnétique, gradient thermique, pression).
- Les "fissures" parallèles étant peu profondes, **le passage du courant supraconducteur au coeur de l'échantillon dans la direction perpendiculaire aux plaquettes peut être envisagé**. Les mesures de susceptibilité alternative en champ magnétique faible ont mis en évidence un comportement magnétique de type jonction faible dont l'origine pourrait être liée à l'existence d'inhomogénéités dans le prolongement des "fissures", là où le liquide s'est solidifié.

REFERENCES

- VI.1. T. Aselage and K. Keefer
J. Mater. Res., **3**, 1279-91 (1988).

- VI.2. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun
Appl. Phys. Lett., **54**, 2352-54 (1989).

- VI.3. M. P. Harmer, C.A. Bateman and al.
J. Am. Ceram. Soc., **75** [5], 1281-83 (1992).

- VI.4. B.J. Chen, R.L. Snyder and al.
Physica C, **198**, 118-124 (1992).

- VI.5. G. Flor and al.
Solid State Ionics, **43**, 77 (1990).

- VI.6. H. Ledbetter and M. Lei
J. Mater. Res., **6**, 11 (1991).

- VI.7. F. Joubert, R. Harry
I.U.T. "A" - D.E.S.T. Matériaux Composites.

- VI.8. S. Senoussi, C. Aguilon, P. Manuel
Physica C, **175**, 202 (1991).

- VI.9. V. Winter
Thèse de l'Université d'Orsay (1992).

- VI.10. C. Aguilon-Levillain
Thèse de l'Université d'Orsay (1991).

CONCLUSIONS GENERALES

♦ La découverte d'un nouveau monde, celui des oxydes supraconducteurs à température critique élevée a incité la communauté scientifique à s'engager passionnément dans la ruée vers la plus forte densité de courant critique, J_c . Un grand nombre de chercheurs ont alors polarisé leur réflexion sur cet eldorado avant même de maîtriser l'élaboration de ces phases sous leurs formes les plus variées et d'en assurer la reproductibilité et la fiabilité. Euphoriques, ils ont travesti et amplifié par des représentations adventices l'intérêt réel de l'étude des oxydes supraconducteurs. La recherche aurait atteint par là même sa cristallisation*, au sens littéraire du terme. A priori, on pourrait penser que cette élaboration imaginative occulte tout esprit critique et confère à leur réflexion une fausse finalité. Pourtant il est également possible de percevoir dans cet élan passionnel, un enjeu technologique et économique ; la passion n'est-elle pas la ruse de la raison par le moyen de laquelle elle gouverne le monde ?

♦ Moins ambitieux, notre travail a consisté à explorer quelques-unes des interactions existant entre les grains de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et leur environnement (gaz, plasma, liquide, solide) pendant l'élaboration d'une céramique et les traitements post-frittage, tout en maintenant le cap du "fort J_c ". Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la mise en forme et à l'élaboration des céramiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ par frittage et par cristallisation* à partir d'un mélange de Y_2BaCuO_5 et de liquide (texturation). L'utilisation de techniques aussi variées que la microscopie électronique, la spectrométrie des photoélectrons (XPS) ou encore la susceptibilité alternative en champ magnétique faible nous a permis d'établir des corrélations entre la microstructure et les propriétés supraconductrices de ces matériaux et d'appréhender l'origine de certains des mécanismes impliqués dans les fluctuations de J_c . Nous avons pu également déterminer avec précision et fiabilité ($\pm 0,008$) la teneur en oxygène de ces matériaux grâce à un dosage chimique original impliquant une réaction d'oxydo-réduction entre les ions ferreux et les espèces "Cu (+III)". La reproductibilité a été testée sur de nombreux échantillons et vérifiée par plusieurs manipulateurs. Il présente aussi l'avantage de permettre de déterminer la teneur en "Cu (+III)" dans des matériaux inhomogènes tels que les céramiques texturées à base de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

L'étude de la nature des interfaces solide-gaz existant au sein d'une céramique frittée de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a permis de mettre en évidence à la périphérie des grains la présence systématique d'une couche amorphe d'environ 5 à 20 nm d'épaisseur et contenant des ions $(CO_3)^{2-}$. Elle se forme pendant la décomposition des carbonates résiduels présents au

* Annexe I.

sein de la poudre de départ. Tout traitement post-frittage (oxydation ou fluoration) peut donc conduire à deux types d'interactions ; à savoir entre le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le milieu environnant d'une part et entre la couche de pollution et le milieu environnant d'autre part.

• **Les échanges solide-gaz (O_2)**

L'étude de l'influence des variables thermodynamiques (température, pression partielle d'oxygène) sur la teneur moyenne en oxygène des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a permis d'établir le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène, joué au moins à basse température par la couche amorphe. L'application d'un choc thermique ou d'un champ électrique contribue à favoriser l'oxydation des céramiques respectivement en fissurant et en décomposant cette couche. De ce fait, ces traitements d'oxydation assistée d'une contrainte permettent d'optimiser la teneur en oxygène de céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($7-\delta > 6,83$).

• **Les échanges solide-gaz (F_2) et solide-plasma ($\text{CF}_4\text{-O}_2$)**

Nous avons montré que les traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma améliorent tous les deux la densité de courant critique des céramiques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Selon la nature des espèces actives formées (F_2 ou F^\bullet), les réactions avec la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont différentes. L'espèce moléculaire F_2 présente dans le gaz décompose à la surface des grains la couche de pollution et un peu de composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour former une couche d'environ 300 Å d'épaisseur qui assure la stabilité chimique de la céramique en la protégeant des agents atmosphériques. F_2 (gaz) pourrait également, en nettoyant les joints de grains améliorer les connections intergranulaires. L'espèce radicalaire F^\bullet formée dans le plasma conduit à la surface du matériau, là où le flux d'espèces F^\bullet est élevé à des réactions analogues à celles décrites pour F_2 (gaz). En revanche, au coeur du matériau, l'effet principal consiste en une oxydation de la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui se manifeste notamment par la formation de liaisons fluor-métal au sein du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La présence de fluor au coeur des grains pourrait alors constituer des défauts permettant l'ancrage des vortex.

• **Les échanges solide-liquide-atmosphère durant la texturation**

L'élaboration de céramiques texturées par cristallisation lente nous a permis de proposer un mécanisme décrivant l'établissement de la microstructure prenant en compte les observations par microscopie électronique à balayage et en transmission, les figures de pôles et les calculs d'excès d'énergie de surface. Ce mécanisme suggère que :

(i) En l'absence de contrainte extérieure (gradient thermique ou champ magnétique), la texturation est en partie au moins contrôlée par les surfaces libres du matériau qui tendent à favoriser les plans dont l'excès d'énergie de Gibbs des interfaces solide-atmosphère est le plus faible.

(ii) Les "fissures" parallèles qui résultent de l'écoulement du liquide ne traversent pas continûment l'échantillon texturé. Le passage d'un courant supraconducteur au coeur de l'échantillon dans la direction perpendiculaire aux "fissures" peut donc être envisagé.

(iii) Les grains de phase verte favorisent la formation des "fissures" parallèles, contribuent à l'obtention de fines plaquettes et limitent la formation de fissures aléatoires.

♦ Pour tendre vers la "céramique idéale", il serait intéressant de poursuivre ce travail:

(i) En identifiant avec précision les phénomènes physico-chimiques qui accompagnent la décomposition des carbonates résiduels et la densification du matériau observées presque simultanément dans le domaine de température compris entre 875°C et 920°C.

(ii) En menant une étude de l'interaction entre la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le fluor atomique F^\bullet du plasma pour déterminer la localisation exacte du fluor dans les grains de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

(iii) En approfondissant l'approche thermodynamique des interfaces solide-liquide et solide-gaz afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de texturation.

Nul n'ignore le long chemin qui sépare la découverte d'un matériau de son application industrielle ; ainsi le composé supraconducteur Nb_3Sn découvert en 1955 n'est commercialisé sous forme de fils supraconducteurs pour la production de champs magnétiques intenses que depuis quelques années ! C'est pourquoi, même si les perspectives d'applications spectaculaires des oxydes supraconducteurs semblent limitées à court terme,

il reste néanmoins nécessaire de poursuivre un effort tant en recherche fondamentale pour mieux comprendre les mécanismes régissant les propriétés de supraconductivité qu'en science des matériaux pour maîtriser l'élaboration de ces phases sous leurs formes les plus variées.

ANNEXES

ANNEXE I

Quelques définitions...

B-C-S (Théorie) :

Selon le modèle développé par Bardeen, Cooper et Schriffer, en 1957, la supraconductivité est liée à des interactions de type électron-phonon-électron. Un électron en se déplaçant tend à attirer des ions positifs, ce qui crée une surcharge positive capable d'attirer à son tour un second électron pour former une paire de Cooper. Les deux électrons de la paire se trouvent dans des états de spins opposés et ont des quantités de mouvement égales. De ce fait, ils sont sans interaction avec le reste du système et peuvent se déplacer sans dissiper d'énergie ; ceci se manifeste par la disparition de la résistance électrique. La validité de ce modèle n'a actuellement été prouvée que pour des supraconducteurs présentant des températures critiques inférieures ou égales à 35 K.

Bean (modèle de) :

Ce modèle développé en 1964 par Bean permet de déterminer par une méthode indirecte la densité de courant critique intergranulaire. Il est développé en détail dans l'annexe IV.

Cohérence (longueur de) :

Suivant la distance qui les sépare, une forte corrélation peut exister entre les paires de Cooper. La distance maximale permettant la corrélation est appelée longueur de cohérence et notée ξ . Elle est inversement proportionnelle à la racine carrée du champ critique H_{C2} .

Cristallisation :

(sens scientifique) - c'est l'apparition d'une phase solide appelée cristal, formée par l'assemblage périodique d'atomes, au milieu d'une phase fluide. Elle a lieu en deux étapes : la germination et la croissance.

(sens littéraire) - "...c'est l'opération de l'esprit qui tire de tout ce qui se présente la découverte que l'objet aimé a de nouvelles perfections." (Stendhal).

Etat critique :

L'échantillon se trouve dans l'état dit "critique" lorsque le flux est entré jusqu'au coeur de l'échantillon. On appelle H^* la plus petite valeur du champ magnétique pour laquelle le flux pénètre jusqu'au centre de l'échantillon. La valeur absolue de la densité de courant critique est alors égale à J_c en tout point du volume supraconducteur et est reliée à H^* par la relation :

$$J_c = \frac{10H^*}{4\pi R} \quad (\text{en unités CGS pratiques}).$$

où R est le rayon de l'échantillon.

Flux creep :

Ce phénomène de relaxation de l'aimantation est thermiquement activé. A $T \neq 0$ K, les lignes de flux sont mobiles du fait de l'agitation thermique et ceci même si la force motrice, de type Lorentz, est inférieure à la force d'ancrage. De ce fait, le système évolue vers la disparition du gradient de l'induction ; en conséquence l'aimantation irréversible s'annule.

Meissner (Effet) :

A $T < T_c$, un matériau supraconducteur idéal présente un diamagnétisme parfait, ce qui se manifeste sous champ magnétique faible par l'expulsion des lignes de champ hors du matériau. Ce phénomène, découvert en 1933, est appelé l'effet Meissner. Il permet d'expliquer la lévitation d'un matériau supraconducteur au dessus d'un aimant.

Pénétration (profondeur de) :

Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué parallèlement à la surface d'un supraconducteur dont l'épaisseur est dirigée suivant l'axe Ox , l'équation de London est de la forme :

$$\frac{d^2 H(x)}{dx^2} = -\frac{H(x)}{\lambda_L^2}$$

où λ_L , appelée profondeur de pénétration, est la profondeur sur laquelle pénètre le champ H , depuis la surface de l'échantillon.

"G.S. Supra" :

Groupement scientifique du CNRS sur les matériaux supraconducteurs à température critique élevée T_C et à forte densité de courant critique J_C . Ce groupement rassemblait quatre laboratoires (CRTBT - Grenoble ; Laboratoire de Cristallographie - Grenoble ; CRISMAT - Caen ; LCS - Bordeaux) et deux centres de recherche industriels (CRA - Rhône-Poulenc ; Alstom-Alcatel-Recherches).

Température (T_C) - Champ (H_C) - Densité de courant (J_C) - critiques :

Ces valeurs critiques constituent des seuils de température, de champ et de densité de courant au dessus desquels le matériau perd ses propriétés supraconductrices pour transiter vers l'état métallique.

Transition de phase du second ordre :

C'est un changement d'état ou de structure cristalline ou magnétique à l'état solide, qui s'accompagne d'une évolution continue d'une ou plusieurs propriétés. La transition de l'état normal à l'état supraconducteur constitue une transition du second ordre.

Vortex :

Dans un supraconducteur de type II (Chapitre II) et au dessus du champ magnétique H_{C1} , le vortex est une zone non supraconductrice idéalement en forme de filament cylindrique dirigée selon la direction du champ magnétique et baignée dans la masse supraconductrice. Les vortex sont mobiles. Il est donc nécessaire de les ancrer pour éviter la dissipation d'énergie liée à leur mouvement dans les applications en courants intenses.

ANNEXE II

Principales méthodes de texturation utilisées

Elles font généralement intervenir l'anisotropie de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et à un moment donné du procédé la présence d'un liquide. Les plus importantes sont brièvement décrites ci-après.

- **Frittage sous pression uniaxiale (forgeage)**

L'opération consiste à fritter l'échantillon sous une charge telle que les grains ne puissent croître que perpendiculairement à la contrainte. La phase liquide contribue d'une part à lubrifier les grains qui peuvent glisser les uns sur les autres de manière à construire une structure de grains alignés et permet d'autre part le frittage et la croissance granulaire [I.12.].

- **Texturation assistée par un champ magnétique**

Ce procédé très prometteur a été récemment développé au CRTBT de Grenoble. Le précurseur utilisé est un mélange de phases Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 et CuO dans des proportions permettant de conserver la composition globale 1:2:3. Ce précurseur permet la formation rapide de quantité importante de liquide sans qu'il soit nécessaire de chauffer au dessus de 1100°C , ($T_{\text{maximale}} = 1050^\circ\text{C}$). Au cours du refroidissement, à $T \leq T_{\text{P}_1}$ (température de l'équilibre péritectique $2:1:1 + \text{liq} \rightleftharpoons 1:2:3$), les grains de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, qui se forment, s'orientent de telle sorte que leur axe [001] reste parallèle au champ magnétique ; la susceptibilité χ de la phase 1:2:3 est en effet la plus élevée selon cette direction. L'application d'un champ magnétique permet donc de contrôler très précisément l'orientation cristalline au cours de la solidification [I.11.].

*** Texturation naturelle par solidification à partir de la fusion partielle**

Cette méthode appelée encore MTG (Melt-Textured-Growth) a été proposée dès 1988 par Jin [I.6.]. Elle a été reprise depuis sous diverses variantes. Parmi les plus importantes, on peut citer le procédé utilisant la fusion de zone développé par MacGinn [I.8.], ou les techniques QMG (Quench-Melt-Growth) et MPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) proposées par Murakami [I.7.]. Le principe de cette méthode est détaillé dans le paragraphe VI.2.3. Elle peut être assistée par un gradient thermique [I.9, 10.].

ANNEXE III

Détermination de la teneur en oxygène

Une revue des différents dosages actuellement utilisés ainsi que leurs limitations est présentée. Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Sanz et avec F. Bouyer de l'E.N.S.C.I. de Limoges.

Une nouvelle méthode de détermination chimique de la teneur en oxygène est proposée. Cette technique a été appliquée à l'étude de l'oxydation de céramiques en présence d'un champ électrique et se révèle très précise dans le cas de matériaux inhomogènes comme les céramiques texturées.

A.III.1. ANALYSE CRITIQUE DES TECHNIQUES DISPONIBLES

A.III.1.a. La thermogravimétrie

Ce procédé repose sur la réduction sous hydrogène, dans une thermobalance, de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en $1/2 \text{Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaO} + 3 \text{CuO}$. Cette technique relativement longue à mettre en oeuvre (réduction à $T = 900^\circ\text{C}$) présente un certain nombre d'inconvénients.

La perte de masse est proportionnelle à $(3,5 - \delta)$ et non à δ . La sensibilité diminue donc d'autant. De plus, la présence de carbonates résiduels peut affecter notablement la détermination de δ ; leur décomposition conduisant à une perte par excès.

Un calcul simple permet d'apprécier l'erreur sur δ due à la présence de CO_2 dans le cas, par exemple, d'un composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ (Tableau A.III.1.).

Tableau A.III.1. :
Erreur sur δ en fonction du taux de CO_2 .

% CO_2	1	0,5	0,1
$d\delta$	0,41	0,2	0,04

A.III.1.b. La diffraction par les rayons X

Cette méthode consiste à déterminer la valeur du paramètre c de l'échantillon étudié sachant que les variations, en fonction de la teneur en oxygène, des paramètres de maille de la structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont connues. δ est calculé d'après la relation empirique suivante :

$$(7 - \delta) = 76,40 - 5,96.(c).$$

L'incertitude relative à ce type de mesure est estimée à $\pm 0,02$. D'autre part, cette analyse ne concerne que la surface de l'échantillon. La céramique étant rarement homogène en composition, l'interprétation de la valeur obtenue est sujette à caution.

A.III.1.c. Le dosage iodométrique du cuivre

Ce dosage consiste à réduire les espèces Cu^{3+} et Cu^{2+} à partir d'une solution d'iodure de potassium (KI). Cette réduction entraîne la formation d'iode et d'un précipité d'iodure de cuivre (CuI). L'iode est ensuite dosée par le thiosulfate.

Cette technique présente les inconvénients suivants :

- (i) Le dosage n'est possible que dans une gamme de pH réduite (milieu acide). Si le pH est très acide, au cours de la dissolution, les espèces Cu^{3+} provenant de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont tendance à être réduites par l'eau. Cette perte cationique engendre, pour une même poudre, une variation de $(7-\delta)$ entre 0,41 et 0,22 pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 2.
- (ii) Ce dosage ne distingue pas les espèces Cu^{3+} des espèces Cu^{2+} . Toute phase secondaire (la phase verte Y_2BaCuO_5 , CuO) sera dosée au même titre que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La fiabilité de ce dosage est de $\pm 0,04$.

A.III.1.d. La spectroscopie Raman

Il s'agit de déterminer la fréquence σ_H d'une bande intense en géométrie de polarisation ZZ dans la région 500 cm^{-1} . La position de cette bande dépend de la teneur en oxygène contenu dans le matériau. δ est calculé d'après la relation suivante :

$$(7 - \delta) = 0,025.\sigma_H - 5,57.$$

La précision attachée à ce type de mesure est de $\pm 0,05$.

A.III.2. LE DOSAGE CHIMIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR LE SEL DE MOHR

A.III.2.a. Mode opératoire

Tableau A.III.2. :
Mode opératoire du dosage par le sel de Mohr

1. Peser environ une masse ($100 \leq m \leq 300$ mg) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
2. Verser 20 cm^3 d'une solution M/25 de sel de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Ajouter 5 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique 1 M.
4. Chauffer à ébullition "légère" pendant 30 minutes en ajoutant 5 cm^3 de HCl 1M toutes les 5 minutes.
5. Refroidir sous courant d'eau.
6. Verser 100 cm^3 d'eau distillée, 5 cm^3 de H_3PO_4 concentré, 20 cm^3 de H_2SO_4 3M et 6 à 8 gouttes d'une solution à 2 g.l^{-1} de diphénylamine sulfonate-4 de baryum.
7. Doser par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \text{M}/240$, jusqu'au virage du vert au violet $\rightarrow V_1$.
8. Faire une solution témoin avec 20 cm^3 de sel de Mohr et $\frac{m}{666,2} \times \frac{3}{0,1} \text{ cm}^3$ de CuSO_4 M/10 puis la doser selon le même traitement (chimique et thermique) $\rightarrow V_2$.
9. La teneur moyenne en oxygène d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est donnée par $7 - \delta = \frac{3.(V_2 - V_1).C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}.658,2}{m - 48.(V_2 - V_1).C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} + 6,5$

A.III.2.b. Reproductibilité

Dosage de la solution témoin

Les ions ferreux en solution dans l'eau ne sont stables que sous la forme de sel de Mohr : $\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4^+)_2(\text{SO}_4^{2-})_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Ce composé est stable à température ambiante dans un milieu contenant de l'acide sulfurique. Les ions ferreux ont toutefois tendance à s'oxyder lentement en ions ferriques en milieu acide à chaud. Cette réaction étant catalysée par la présence des ions cuivriques dans la solution, cette lente évolution peut être prise en compte en réalisant le dosage d'une solution témoin en utilisant les mêmes conditions de concentration et de chauffage que celles utilisées pour le dosage de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. De plus, nous ajoutons la même quantité d'ions cuivriques que celle résultant de la dissolution de l'échantillon (Tableau A.III.3.).

Tableau A.III.3. :
Reproductibilité du dosage de la solution témoin.

n° dosage	1	2	3	4	5
V ₂ (cm ³)	28,7	28,8	28,8	28,9	28,8

Dosage d'une poudre de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

L'influence de la masse de l'échantillon sur la détermination de δ est présentée au tableau A.III.4.

Tableau A.III.4. :

m (mg)	50	100	150	200	300	500
(7 - δ)	6,76	6,615	6,613	6,615	6,618	6,665

Au dessous de 100 mg l'imprécision provient de la faible quantité de matière analysée. Pour 500 mg, il y a précipitation importante de sulfate de baryum qui gêne la dissolution de YBa₂Cu₃O_{7-δ}. La concordance des résultats est excellente dès lors que la masse dosée est comprise entre 100 et 300 mg.

Des dosages sur une même poudre (Rhône-Poulenc SU87) ont également eu lieu par trois manipulateurs différents pour vérifier la reproductibilité du dosage par le sel de Mohr. Les valeurs de 7- δ reportées dans le tableau A.III.5. nous amènent à conclure à une précision du dosage sur la poudre RP de $\pm 0,01$.

Tableau A.III.5. :
Reproductibilité du dosage d'une poudre Rhône-Poulenc et d'une céramique.

Cas d'une poudre

Limoges	1	2	3	4	5
(7 - δ)	6,589	6,594	6,589	6,596	6,596
Bordeaux	6	7			
(7 - δ)	6,596	6,596			

Cas d'une céramique de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

	Limoges	Bordeaux	Bordeaux
(7 - δ)	6,72	6,71	6,722

ANNEXE IV

Application du modèle de Bean à la détermination de J_c .

Ce modèle phénoménologique, développé dans les années 60 par Bean [III.11.], permet de déduire des mesures magnétiques (cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique, susceptibilité alternative en champ faible) une grandeur primordiale des matériaux supraconducteurs : la densité de courant critique.

A.IV.1. Hypothèse du modèle

Soit un échantillon cylindrique de rayon R et de longueur infinie, placé dans un champ magnétique axial. On peut ainsi oublier les effets de champ démagnétisant. L'ancrage des vortex dans le matériau a pour effet important l'instauration d'un gradient de flux, entre la surface de l'échantillon et son centre. L'équation de Maxwell-Ampère relie ce gradient à l'existence d'une densité de courant :

$$\text{rot } H = \frac{4\pi}{10} J \quad (\text{I})$$

L'hypothèse fondamentale est la suivante : si on modifie le courant ou le champ vu par l'échantillon, des courants d'écrantage sont induits à la surface jusqu'à une valeur maximale J_c . Quand cette valeur est atteinte, la densité de courant critique reste constante et le flux pénètre plus profondément dans l'échantillon, où d'autres courants d'écrantage sont induits. Le modèle de Bean suppose que la densité de courant critique est indépendante du champ magnétique.

A.IV.2. Evaluation de J_c à partir des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique

A.IV.2.a. Cas des échantillons texturés

De manière générale, l'aimantation M d'un supraconducteur est reliée à la

distribution de densité de courant locale $J(r)$, circulant dans le matériau par la relation :

$$M = - \frac{1}{10R^2} \int_0^R J(r) \cdot r^2 dr \quad (\text{II}) \quad (\text{en unités CGS pratiques}).$$

Le modèle de Bean néglige la contribution des courants d'équilibre et ignore les effets de relaxation : on se place à température nulle ; on ne considère donc que la composante irréversible.

L'équation (II) s'écrit alors :

$$M = M_{irr.} = \pm \frac{J_c R}{30} \quad (\text{III}) \quad (\text{en unités CGS pratiques}).$$

J_c peut donc être estimé à partir de la largeur des cycles d'aimantation saturés (pénétration complète du champ).

Toutefois, l'évaluation de la distance caractéristique R n'est pas simple; en effet, le cycle d'aimantation d'un échantillon texturé peut être indépendant ou non de l'épaisseur de l'échantillon. On distingue trois cas (Fig. A.IV.1.) :

- a) L'échantillon se comporte comme une juxtaposition de plans connectés. De ce fait, le courant circule à travers la totalité de l'échantillon et l'équation (III) s'écrit :

$$M_{irr.} = \pm \frac{J_{c.inter} \times l}{30} \quad (\text{Fig. A.IV.1.a}).$$

où l est la demi-épaisseur de l'échantillon et $J_{c.inter}$ la densité de courant critique associée aux jonctions. L'aimantation observée est alors proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. Si on le coupe en deux, parallèlement au champ magnétique, le rapport des aimantations est égal au rapport des volumes.

- b) L'échantillon se comporte comme une juxtaposition de plaquettes non connectées. Chaque plaquette réagit indépendamment ; L'équation (III) s'écrit :

$$M_{irr.} = \pm \frac{J_{c.intra} \times e}{30} \quad (\text{Fig. A.IV.1.b}).$$

où e est la demi-épaisseur d'une plaquette et $J_{c.intra}$ la densité de courant critique associée aux plaquettes. Si on coupe l'échantillon en deux parallèlement au champ

magnétique appliqué, l'aimantation de chaque partie est égale à celle de l'échantillon initial.

- c) Les plaquettes sont magnétiquement connectées et l'échantillon possède deux densités de courant critique : celle des jonctions $J_{C.inter}$ et celle des plaquettes $J_{C.intra}$ (Fig. A.IV.1.c.).

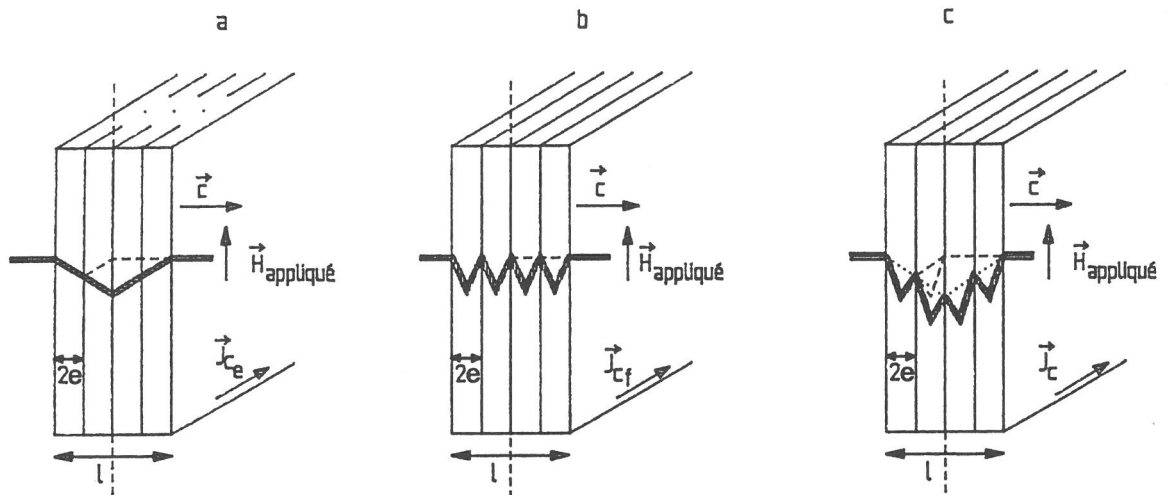


Figure A.IV.1. : Profil d'induction magnétique rencontré dans les trois cas suivants :

a : juxtaposition de plaquettes connectées,

b : juxtaposition de plaquettes non connectées,

c : plaquettes magnétiquement connectées.

A.IV.2.b. Cas d'une plaquette

Nous étudierons ici les anisotropies de forme et de courant rencontrées dans le cas d'une plaquette, à l'aide de la figure A.IV.2.

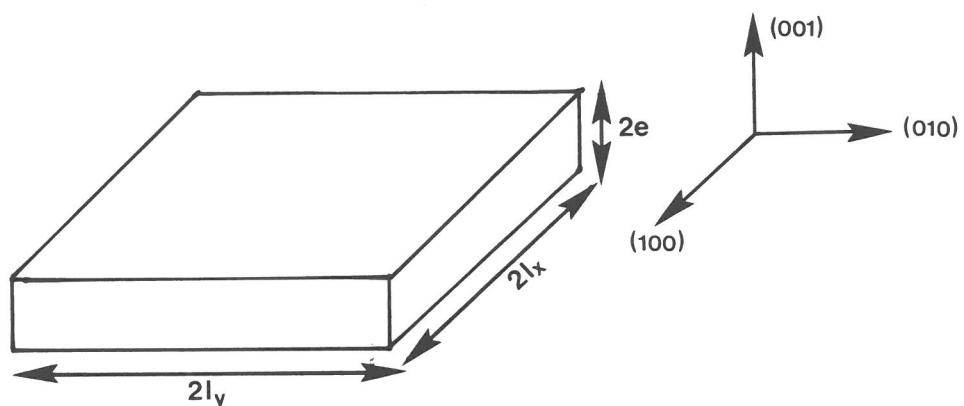


Figure A.IV.2. : Profil d'une plaquette dont l'axe c est parallèle à la plus courte arête.

Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à c , les courants supraconducteurs se développent dans les plans (ab). L'anisotropie dans ces plans est très faible. L'aimantation mesurée, lorsque l'échantillon est dans l'état critique est donnée par la relation :

$$M_{irr.} = \pm \frac{J_c}{20} \inf(l_x; l_y) \left[1 - \frac{\inf(l_x; l_y)}{3 \sup(l_x; l_y)} \right] \quad (IV)$$

On retrouve ainsi pour $l_x = l_y$, la formule de Bean (III).

Lorsque le champ magnétique est contenu dans le plan (ab), nous devons prendre en compte non seulement l'anisotropie de forme mais aussi l'anisotropie des courants. L'aimantation mesurée, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe [010] est donnée par la relation :

$$M_{irr.} = \pm \inf(e.J_c^x; l_x.J_c^y) \times \left[1 - \frac{\inf(e.J_c^x; l_x.J_c^y)}{3 \times \sup(e.J_c^x; l_x.J_c^y)} \right] \quad (V)$$

où J_c^x et J_c^y correspondent respectivement aux densités de courant critique dans le plan (001) et dans la direction perpendiculaire [001].

A.IV.3. Evaluation de J_c à partir de la susceptibilité alternative en champ faible

On considère un cylindre de révolution de rayon R , homogène et supraconducteur placé dans un champ magnétique périodique faible $H_a(t) = \bar{H}_a \cos \omega t$, uniforme et dirigé suivant l'axe du cylindre. Les variations temporelles du champ induisent dans l'échantillon des courants orthoradiaux. L'induction magnétique B au sein de l'échantillon s'exprime par la relation $B = \bar{B}_m \cos(\omega t - \theta)$. La profondeur de pénétration λ de ce champ est fonction, à priori, de l'amplitude \bar{H}_a et de la température T .

A température T constante, λ vérifie les relations suivantes :

$$\begin{cases} \lambda = R & \text{pour } \bar{H}_a \geq \bar{H}_a^*(T) \\ \lambda < R & \text{pour } \bar{H}_a < \bar{H}_a^*(T) \end{cases}$$

avec $\lim_{\bar{H}_a \rightarrow 0} \lambda = 0$ (diamagnétisme total).

La figure A.IV.3. montre les profils d'induction et de courant dans le cylindre pour différentes valeurs de λ , à un instant du cycle où $B(t) = \bar{B}_m$. Les zones parcourues

par les courants sont celles où l'induction B est non nulle ; d'après la loi d'Ampère, B varie linéairement puisque J_c est constant par morceaux.

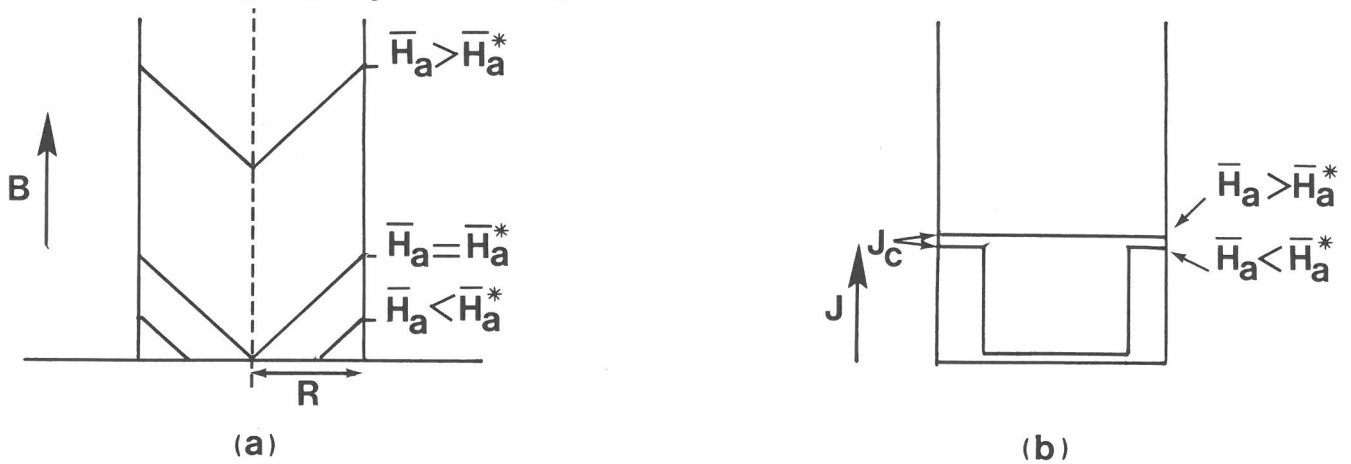


Figure A.IV.3. Profils de champ (a) et de courant (b) pour différentes valeurs de λ .

Les variations avec le temps des distributions de courant et d'induction B sont décrites à la figure A.IV.4. Ces profils indiquent l'existence d'hystérésis de courant et d'induction entre les instants $t - dt$ et $t + dt$.

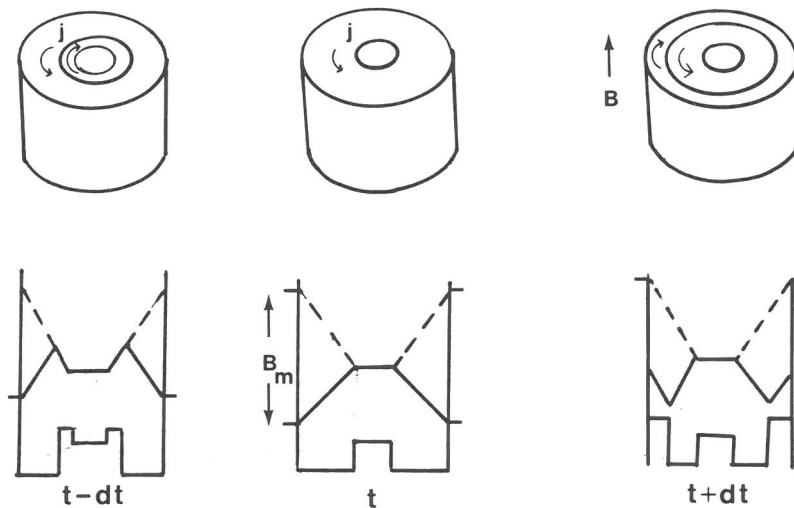


Figure A.IV.4. : Variations de distributions de courant et d'induction B entre les instants $t-dt$ et $t+dt$.

Les pertes par hystérésis au cours d'un cycle valent, par unité de longueur de cylindre :

$$W = \oint dt \int_V \vec{j} \cdot \vec{E} dv$$

D'après la deuxième équation de Maxwell, ces pertes peuvent s'écrire :

$$W = \oint dt \times \frac{d}{dt} \int_s \mathbf{J} \cdot \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

où S est la surface d'un anneau de rayon r d'épaisseur dr et de hauteur 1.
soit encore :

$$W = \oint d \int_s \mathbf{J} \cdot \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Après calculs, on obtient :

$$\begin{cases} W = \frac{\bar{B}_m^3}{6\mu_0^2 \cdot R \cdot J_c} \left(2 - \frac{\bar{B}_m}{\mu_0 R J_c} \right) & \text{pour } \bar{B}_m > \mu_0 R J_c \\ W = \frac{\bar{B}_m \cdot R \cdot J_c}{3} - \frac{4\pi J_c^2 R^2}{6} & \text{pour } \bar{B}_m < \mu_0 R J_c \end{cases}$$

Plaçons-nous à amplitude de champ \bar{H}_a constante et faisons varier T. En admettant que \bar{B}_m varie peu, les pertes par hystérésis W sont alors maximales lorsque $\bar{B}_m = \mu_0 J_c(T_m)R$. Cette relation permet d'évaluer la densité de courant critique J_c à la température T_m à laquelle les pertes par hystérésis sont maximales :

$$J_c(T_m) = \frac{H_s}{R}$$

où R est le rayon du cylindre et H_s le champ total à la surface. Rappelons que H_s vérifie la relation $H_s = \bar{H}_a/(1-D)$ où D est le coefficient de démagnétisation. D est fonction de la géométrie du matériau.

ANNEXE V

Evaluation de l'épaisseur (e) de la couche riche en fluor à la périphérie des grains d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fluorée.

Nous supposons que la céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de dimensions $1,85 \times 1,85 \times 10,15 \text{ mm}^3$ et de masse 220 mg environ, est composée de grains quasi-sphériques de rayon $1,5 \mu\text{m}$, entourés d'une couche de pollution résultant de la dégradation atmosphérique.

Cas du traitement de fluoration par voie plasma (conditions optimales) (hypothèse d'une décomposition superficielle)

Le nombre de mole d'atomes de fluor par mole d'échantillon est de 0,065 soit $9,80 \cdot 10^{-5}$ mole d'atomes de fluor par gramme d'échantillon. Dans le cas d'une décomposition à la surface des grains situés au cœur du matériau en une couche contenant du fluor et que nous noterons $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_{13}$, le nombre de mole d'atomes de fluor par gramme de produit décomposé est 0,0162, ce qui conduit à 6,05 mg de ce produit par gramme d'échantillon. La masse spécifique expérimentale déterminée par pycnométrie du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_{13}$ est de $9,34 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$. Le volume de produit décomposé est donc de $0,647 \text{ mm}^3$ par gramme d'échantillon. Par ailleurs le volume d'un grain quasi-sphérique de rayon $1,5 \mu\text{m}$ peut être évalué à $6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3$. La céramique est donc composée de $2,25 \cdot 10^{10}$ grains par gramme d'échantillon. Nous pouvons alors écrire que le volume de produit décomposé par gramme d'échantillon à savoir 0,647 est égal à $2,25 \times 10^{10} \times \frac{4\pi}{3} (1,5^3 - (1,5-e)^3) \cdot 10^{-9}$. Soit $e = 10 \text{ \AA}$. L'épaisseur, e, de cette couche serait donc inférieure à celle correspondant à la dégradation atmosphérique, estimée d'après les observations par microscopie électronique en transmission comme étant comprise entre 50 et 200 \AA .

Cas du traitement de fluoration par voie gazeuse

Le nombre de mole d'atomes de fluor par mole d'échantillon est de 1,69 soit $2,54 \cdot 10^{-3}$ mole d'atomes de fluor par gramme d'échantillon. Le volume de produit décomposé est donc de $16,765 \text{ mm}^3$ par gramme d'échantillon. D'après un calcul analogue à celui effectué précédemment, l'épaisseur de la couche riche en fluor serait de 270 \AA . Ce résultat est en accord avec les observations par microscopie électronique en transmission [IV.19.] et avec le profil de concentration en fluor obtenu par spectroscopie Auger sur un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

